

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

LÍLIAN MENEZES DE JESUS

Processamento convencional, a laser e assistido por campo elétrico de  
eletrocerâmicas de  $ACu_3Ti_4O_{12}$  ( $A = Ca, Bi_{2/3}$ ): (micro)estrutura e propriedades  
(di)elétricas

São Carlos  
2016



LÍLIAN MENEZES DE JESUS

Processamento convencional, a laser e assistido por campo elétrico de  
eletrocerâmicas de  $ACu_3Ti_4O_{12}$  ( $A = Ca, Bi_{2/3}$ ): (micro)estrutura e propriedades  
(di)elétricas

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Física do Instituto de Física de  
São Carlos da Universidade de São Paulo, para  
obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada.  
Orientador: Prof. Dr. Jean-Claude M'Peko.

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos  
2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica revisada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Jesus, Lilian Menezes de  
Processamento convencional, a laser e assistido  
por campo elétrico de eletrocerâmicas de  $ACu_3Ti_4O_{12}$   
(A = Ca, Bi<sub>2/3</sub>): (micro)estrutura e propriedades  
(di)elétricas / Lilian Menezes de Jesus; orientador  
Jean Claude M'Peko - versão corrigida -- São Carlos,  
2016.  
163 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em  
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,  
Universidade de São Paulo, 2016.

1. Compostos  $ACu_3Ti_4O_{12}$ . 2. Sinterização a laser.  
3. Processamento assistido por campo elétrico. 4.  
Características (micro)estruturais. 5. Propriedades  
(di)elétricas. I. M'Peko, Jean Claude, orient. II.  
Título.

Aos meus pais (José e Maria), aos meus irmãos (Lidiane e Lidemarques) e ao meu sobrinho (Davi).  
Com amor, admiração e gratidão por todo apoio ao longo da minha vida.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Jean-Claude M'Peko, pela valiosa e competente orientação: obrigada por todas as discussões e por contribuir para a minha evolução.

Ao Prof. Dr. Rishi Raj, *da University of Colorado Boulder*, por toda contribuição ao trabalho desta tese e também à minha evolução profissional.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Silva, da Universidade Federal de Sergipe (UFS), por toda ajuda e colaboração desde o início. Obrigada por ser tão generoso, me ensinar tanto e acreditar em mim. Tenha certeza que você é um dos grandes responsáveis por eu ter chegado até aqui. MUITÍSSIMO obrigada!

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Luciara Barbosa e ao Prof. Dr. Diogenes Ardilla, também da UFS, por toda a ajuda, colaborações e discussões valiosas desde o início, ainda na iniciação científica. Lú você me fez perceber que é possível ser competente, incentivar e cobrar de maneira doce.

Aos membros da banca de qualificação do doutorado Prof. Dr. Eduardo Antonelli, Prof. Dr. Michel Zambrano e, em especial, Dr<sup>a</sup>. Inês Bernardi. Obrigada pelas valiosas sugestões.

Aos professores Dr. Valmor Mastelaro e Dr. Renato Gonçalves. Aos técnicos Wagner, Cassio, Geraldo, Manoel e Luís. Aos colegas de grupo Carlos, Tiago, Rafael, Lorena, João, Anderson, Washington, Ariadne, Luís Fernando, Rodnei, Vítor, Paulo e Dalila. À Amanda, Ariane, Erica e Vanessa. Enfim, a todos os membros do CCMC, obrigada pelos bons momentos e por contribuírem para a minha evolução profissional e também pessoal.

A todos os amigos que fiz durante essa longa jornada, tanto na UFS quanto na USP, em especial à Danilo, Fernanda, Francielle e Hércules, amigos da vida! ☺ Na verdade, vocês são mais que amigos e vão ter que me aturar sempre. Ah! E não me culpem, porque: *“tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas”*

Ao André pelo amor, paciência (tem que ter muita) e principalmente pelo companheirismo, que agora sei o significado. Dé, muitíssimo obrigada por tudo. TAMO JUNTO! Quero agradecer também à sua família (Gilce, Auzier e Adriana) pelos momentos tão alegres e pelo incentivo.

Agradeço principalmente à minha família, que são as pessoas mais importantes da minha vida. Minha mãe, Maria do Carmo; meu pai, José; meus irmãos, Lidiane e Lidemarques; meu sobrinho, Davi; e meus cunhados, Wesllei e Cristiana. Se eu cheguei até aqui, com certeza, é por causa de vocês. Obrigada pelo apoio incondicional e por estarem comigo sempre, mesmo com a distância física que é tão difícil pra gente. Amo muito vocês!!!

À CAPES pelo apoio financeiro (BEX 3276/14-7).

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.



## RESUMO

JESUS, L. M. **Processamento convencional, a laser e assistido por campo elétrico de eletrocerâmicas de  $ACu_3Ti_4O_{12}$  ( $A = Ca, Bi_{2/3}$ ):** (micro)estrutura e propriedades (di)elétricas. 2016. 163 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Materiais da família  $ACu_3Ti_4O_{12}$  (ACTO) são potenciais candidatos para aplicação como dielétricos em capacitores cerâmicos devido aos seus altíssimos valores de constante dielétrica ( $\epsilon'$ ), podendo chegar a  $10^5$  à temperatura ambiente. Entretanto, a origem deste fenômeno, denominado constante dielétrica gigante (CDG), é ainda uma questão altamente discutida na literatura. Deste modo, para compreender melhor os mecanismos por trás da manifestação desta CDG, neste trabalho os compostos  $ACu_3Ti_4O_{12}$  (com  $A = Ca, Bi_{2/3}$ ) foram sintetizados por uma rota baseada no método dos precursores poliméricos, sendo as reações envolvidas durante a síntese investigadas por análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG). O subsequente processamento cerâmico foi realizado via sinterização tanto convencional quanto não convencional, utilizando, neste último caso, sinterização a laser e assistida por campo elétrico. As características (micro)estruturais foram avaliadas por meio de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). Já as propriedades (di)elétricas foram estudadas, em nível microestrutural, utilizando espectroscopia de impedância (EI). Destas caracterizações, verificou-se que tanto as características (micro)estruturais quanto as propriedades (di)elétricas são fortemente influenciadas pelas condições de processamento. Neste sentido, mostramos que estes materiais podem apresentar baixos valores de permissividade à temperatura ambiente ( $\epsilon' \sim 10^2$ ), típicos da resposta do volume, quando possuem grãos resistivos. Em contrapartida, quando as cerâmicas apresentam grãos semicondutores, valores de constante dielétrica gigante ( $\epsilon' > 10^3$ ) são verificados à temperatura ambiente devido à manifestação de efeitos de polarização interfacial. O caráter semicondutor dos grãos surge de maneira termicamente assistida. Isto ocorre porque, em maiores temperaturas, há uma migração de Cu para as regiões intergranulares das cerâmicas e também uma reação de redução do  $Cu^{2+}$  em  $Cu^+$ . Durante o resfriamento o  $Cu^+$  reoxida, dando origem a semicondutividade dos grãos (deficientes em Cu). Como as condições empregadas na sinterização influenciaram as propriedades finais das cerâmicas, incluindo tamanho médio de grãos, decidimos inovar no processamento cerâmico ao aplicar um campo elétrico durante o tratamento térmico partindo de um pó ainda amorfo. Isto levou à observação de dois cenários: *i*) em altos campos, o pó sai de seu estado amorfo, passa pela cristalização de

fases intermediárias, seguida de síntese ultrarrápida (*flash synthesis*), sem densificação; *ii*) em baixos campos, o pó transita do estado amorfo à fase final (passando pela cristalização das fases intermediárias), acompanhada de sinterização ultrarrápida (*flash sintering*), com alta densificação, tudo isso em um único experimento (FAST O3S). Finalmente, mostramos assim que utilizar um campo elétrico durante o tratamento térmico pode acelerar significativamente as taxas tanto de síntese quanto de sinterização, o que abre um novo paradigma no processamento de materiais cerâmicos.

**Palavras-chave:** Compostos  $ACu_3Ti_4O_{12}$ . Sinterização a laser. Processamento assistido por campo elétrico. Características (micro)estruturais. Propriedades (di)elétricas.

## ABSTRACT

JESUS, L.M. **Conventional, laser, and electric-field assisted processing of  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (A = Ca,  $\text{Bi}_{2/3}$ ) electroceramics: (micro)structure and (di)electric properties.** 2016. 163 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Materials of the  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (ACTO) family are potential candidates for application as dielectric in ceramic capacitors due to their extremely large dielectric constant ( $\epsilon'$ ), which can reach  $10^5$  at room temperature. However, the origin of such large  $\epsilon'$  values, known as giant dielectric constant (GDC), is still an open debate in the literature. In order to better understand the mechanisms behind the manifestation of the GDG phenomenon, in this work, the compounds  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (with A = Ca,  $\text{Bi}_{2/3}$ ) were synthesized by applying a modified polymeric precursor method. The reactions taking place during the powders synthesis were investigated through differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG). The ceramic processing was then performed via conventional as well as non-conventional sintering, using, in the latter case, both laser and electric field-assisted sintering. The (micro)structural characteristics were evaluated by X-ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Regarding the (di)electric properties, they were examined (at the microstructural level) using impedance spectroscopy (IS). We have shown from these characterizations that both (micro)structural and (di)electric features are strongly dependent on processing conditions. In this sense, we have demonstrated that these materials might present a low permittivity at room temperature ( $\epsilon' \sim 10^2$ ), typical from the bulk response, when the ceramic grains are resistive. On the other hand, when the grains are semiconducting, giant dielectric constant values ( $\epsilon' > 10^3$ ) are verified at room temperature due to the manifestation of interfacial polarization effects. The semiconducting nature of the grains is promoted by a thermally-assisted mechanism, *i.e.*, at higher temperatures there is Cu migration towards the ceramic intergranular areas and also a reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  to  $\text{Cu}^+$ . During cooling, the  $\text{Cu}^+$  re-oxidizes yielding the grain (Cu-deficient) semiconductivity. Since the conditions employed during the sintering have influenced the final ceramic properties, including the average grain size, we propose a novel approach to the ceramic processing by applying an electric field during the heat treatment starting from an amorphous powder, which led to the following scenarios: *i*) powder crystallization into the intermediate phases and then instantaneously into the final phase (*flash synthesis*), displaying no densification, at high fields; *ii*) powder transition from amorphous to the final phase (through crystallization into

intermediate phases), followed by sintering with high densification, at low fields: this is the *fast one-step synthesis plus sintering* (FAST O3S) of materials, which ends with the so-called *flash sintering*. Finally, we have demonstrated that both synthesis and sintering rates can be enhanced by applying an electric field during the heat treatment, opening a new paradigm for ceramic processing.

Keywords:  $ACu_3Ti_4O_{12}$  compounds. Laser sintering. Electric field-assisted processing. (Micro)structural characteristics. (Di)electric properties.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Tipos básicos de polarização que podem ocorrer em um dielétrico. À esquerda é possível visualizar o estado não polarizado, enquanto que à direita os 4 tipos básicos de polarização são representados. ....	29
Figura 2.2 - Dependência das partes real $\varepsilon'$ e imaginária $\varepsilon''$ da permissividade dielétrica com a frequência de um campo elétrico alternado para um dielétrico que apresenta polarização interfacial, dipolar, iônica e eletrônica. ....	31
Figura 2.3 - Dependência temporal da polarização $P$ em um dielétrico após a aplicação de um campo elétrico constante a partir de $t = 0$ . ....	32
Figura 2.4 - (a) Partes real $\varepsilon'$ e imaginária $\varepsilon''$ da permissividade relativa em função da frequência; (b) Diagrama de $\varepsilon''$ versus $\varepsilon'$ no plano complexo. ....	33
Figura 2.5 - Espectro de impedância no plano complexo para um circuito $RC$ associado em paralelo. ....	36
Figura 2.6 - (a) Representação de uma cerâmica pelo modelo <i>brick-layer</i> ; (b) Possíveis caminhos para condução da corrente elétrica; (c) Circuito equivalente no caso do caminho em série. ....	37
Figura 2.7 - Dados de impedância simulados para dois elementos $RC$ -paralelo conectados em série. Estes dados são apresentados em diferentes formalismos: (a) $Z''$ vs $Z'$ ; (b) $Z''$ vs $f$ ; (c) $M''$ vs $f$ ; e (d) $C'$ vs $f$ . As simulações foram realizadas com $R_{cg} = 10 \text{ M}\Omega$ , $R_g = 1 \text{ M}\Omega$ , $C_{cg} = 10^{-10} \text{ F}$ e $C_g = 10^{-12} \text{ F}$ . ....	38
Figura 2.8 - (a) Representação da célula unitária do CCTO, na qual é mostrado o octaedro $\text{TiO}_6$ , em que o $\text{Ti}$ está no centro; os íons de $\text{Cu}$ estão na metade das arestas e os íons de $\text{Ca}$ nos vértices do cubo. (b) Subestrutura correspondentes a $1/8$ da célula unitária, na qual é possível observar a clássica estrutura <i>perovskita</i> ( $\text{ABO}_3$ ) com átomos de $\text{Ca}$ ou $\text{Cu}$ ocupando o sítio $A$ e átomos de $\text{Ti}$ ocupando o sítio $B$ . ....	41
Figura 2.9 - Ilustração do processo de sinterização envolvendo tanto densificação quanto crescimento de grãos. ....	47
Figura 2.10 - Mecanismos para o transporte de matéria durante a sinterização. Todos levam ao crescimento dos pescoços, mas somente os mecanismos 4, 5 e 6 levam à densificação. ....	48
Figura 2.11 - (a) Cerâmica densa de zircônia estabilizada com 3mol% de ítria (3YSZ), na qual foram aplicados eletrodos de $\text{Pt}$ ; (b) linhas de campo esperadas quando uma tensão for aplicada aos eletrodos; e (c) Influência do campo elétrico no crescimento dos grãos da cerâmica. ....	53
Figura 2.12 - (a) Retração linear em função da temperatura em experimentos de <i>flash sintering</i> realizados em amostras de zircônia estabilizada com 3mol% de ítria (3YSZ); (b) as correspondentes potências dissipadas são apresentadas em um gráfico do tipo Arrhenius. ....	54
Figura 3.1 - Fluxograma ilustrativo do processo de obtenção dos pós de $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ por uma rota baseada no método dos precursores poliméricos. ....	59
Figura 3.2 - Esquema do aparato experimental utilizado para sinterização a laser. ....	61
Figura 3.3 - Potência real do feixe laser incidente sobre a amostra versus potência relativa (parâmetro controlado) do laser de $\text{CO}_2$ utilizado durante o processo de sinterização. ....	62
Figura 3.4 - Representação da amostra em forma de osso de cachorro ( <i>dog bone shape</i> ), com seção reta de 20,0 mm de comprimento e 3,4 mm de largura. ....	63
Figura 3.5 - (a) Aparato experimental utilizado no processamento assistido por campo elétrico e (b) esquema representativo deste aparato experimental. ....	64

Figura 4.1 -	Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG) dos pós pré-calcinados a 400 °C por 2 h; (a) pó precursor de CCTO e (b) pó precursor de BCTO. ....	70
Figura 4.2 -	Difratogramas de raios X dos pós calcinados em diferentes temperaturas por 2 h: (a) CCTO e (b) BCTO. Os pós precursores (400 °C) são amorfos e com o aumento da temperatura de calcinação foi possível obter as fases desejadas a 800 e 900 °C, para CCTO e BCTO, respectivamente. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados JCPDS: CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (PDF #01-075-2188), Bi <sub>2/3</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (PDF #01-080-1343), TiO <sub>2</sub> (PDF #01-073-2224), CuO (PDF #01-089-5898) e Bi <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF #00-032-0118). ....	71
Figura 4.3 -	Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG) do pó de BCTO de fase única, calcinado a 900 °C por 2 h. ....	72
Figura 4.4 -	Micrografias mostrando (a)-(b) grandes aglomerados de partículas e (c)-(d) partículas primárias, cujos histogramas de distribuição de tamanhos estão em destaque, dos pós calcinados a 800 °C por 2 h de (a) e (c) CCTO e (b) e (d) BCTO. ....	73
Figura 4.5 -	Retração linear (Y) e sua derivada (dY/dT) em função da temperatura para (a) o CCTO e (b) o BCTO. O ponto de inflexão na curva de retração linear, que corresponde à taxa máxima de retração (valor máximo de dY/dT, em módulo) foi 965 °C para o CCTO e 950 °C para o BCTO. ....	75
Figura 4.6 -	Difratogramas de raios X das cerâmicas de CCTO sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas (Ts), sempre com patamar de 2 h. O gráfico em destaque é uma visão ampliada dos dados em ângulos entre 25 e 38 °. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados JCPDS: CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (PDF #01-075-2188), TiO <sub>2</sub> (PDF #01-073-2224) e CuO (PDF #01-089-5898). ....	76
Figura 4.7 -	Micrografias por elétrons secundários da superfície (à esquerda) e da fratura (à direita) de cerâmicas de CCTO sinterizadas por 2 h a: (a)-(b) 980 °C; (c)-(d) 1050 °C; (e)-(f) 1100 °C. Os destaques das figuras são imagens geradas por elétrons retroespalhados. ....	78
Figura 4.8 -	Difratogramas de raios X tanto da superfície quanto do interior de uma cerâmica de CCTO sinterizada convencionalmente a 1100 °C por 2 h. O gráfico em destaque é uma visão ampliada dos dados em ângulos entre 25 e 38 °. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados JCPDS: CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (PDF #01-075-2188), TiO <sub>2</sub> (PDF #01-073-2224) e CuO (PDF #01-089-5898). ....	79
Figura 4.9 -	Micrografias por elétrons retroespalhados (à esquerda) e mapeamento químico por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (à direita) realizados tanto (a)-(b) na superfície quanto (c)-(d) na fratura de cerâmicas de CCTO sinterizadas a Ts = 1050 °C por 2 h. As setas amarelas indicam regiões em que pode haver um excesso de Ti. ....	80
Figura 4.10 -	Micrografias por elétrons retroespalhados (à esquerda) e mapeamento químico por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (à direita) realizados tanto (a)-(b) na superfície quanto (c)-(d) na fratura de cerâmicas de CCTO sinterizadas a Ts = 1100 °C por 2 h. ....	81
Figura 4.11 -	Difratogramas de raios X de cerâmicas de BCTO sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas (Ts), sempre com patamar de 2 h. O gráfico em destaque é uma visão ampliada dos dados em ângulos entre 25 e 38 °. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados JCPDS: Bi <sub>2/3</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (PDF #01-080-1343). ....	82
Figura 4.12 -	Micrografias por elétrons secundários da superfície (à esquerda) e da fratura (à direita) de cerâmicas de BCTO sinterizadas por 2 h a: (a)-(b) 960 °C; (c)-(d) 980 °C; (e)-(f) 1000 °C. Os destaques das figuras são imagens geradas por elétrons retroespalhados. ....	83

- Figura 4.13 - Difractogramas de raios X tanto da superfície quanto do interior de uma cerâmica de BCTO sinterizada convencionalmente a 980 °C por 2 h. O gráfico em destaque é uma visão ampliada dos dados em ângulos entre 25 e 38 °. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados JCPDS: Bi<sub>2/3</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (PDF #01-080-1343) e CuO (PDF #01-089-5898). .....84
- Figura 4.14 - Micrografias por elétrons retroespalhados (à esquerda) e mapeamento químico por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (à direita) realizados tanto (a)-(b) na superfície quanto (c)-(d) na fratura de cerâmicas de BCTO sinterizadas a  $T_s = 1000$  °C por 2 h. As setas amarelas indicam regiões em que há excesso de Cu. ....85
- Figura 4.15 - (a)-(b) Constante dielétrica  $\epsilon'$  e (c)-(d) tangente de perda  $tg\delta$  em função da frequência, medidas à temperatura ambiente, em cerâmicas de (a)-(c) CCTO e (b)-(d) BCTO sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas ( $T_s$ ) por 2 h. ....87
- Figura 4.16 - Espectroscopia (di)elétrica do CCTO sinterizado convencionalmente a  $T_s = 980$  °C. (a)-(b) Diagramas de resistividade no plano complexo medidos em diferentes temperaturas, nos quais a posição da frequência em 1 e 10 Hz é indicada; (c) parte real da permissividade relativa ( $\epsilon'$ ) em função da frequência medida em diferentes temperaturas (as linhas tracejadas são apenas guia para os olhos); e (d) gráfico do tipo Arrhenius para as resistividades dos grãos e dos contornos de grão, no qual o valor da energia de ativação para cada microrregião é apresentado, com o erro relacionado ao ajuste matemático. Dimensões da amostra: área do eletrodo 8,81 mm<sup>2</sup>; espessura da cerâmica 0,95 mm. ....89
- Figura 4.17 - Diagramas de resistividade no plano complexo para a cerâmica de CCTO sinterizada convencionalmente a  $T_s = 1050$  °C, medidos em: (a) 91 K; (b) diferentes temperaturas; e (c) 348 K. Os gráficos em destaque apresentam uma visão ampliada dos dados em altas frequências. A posição de algumas frequências em Hz são indicadas. (d) Partes imaginárias do módulo elétrico ( $M''$ ) e da resistividade ( $\rho''$ ) em função da frequência. Dimensões da amostra: área do eletrodo 8,81 mm<sup>2</sup>; espessura da cerâmica 0,80 mm. ....93
- Figura 4.18 - Parte real da permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon'$ ) em função da frequência, medida em diferentes temperaturas, para o CCTO sinterizado convencionalmente a  $T_s = 1050$  °C. As linhas tracejadas são apenas guia para os olhos. ....95
- Figura 4.19 - Gráfico de Arrhenius para as resistividades do núcleo dos grãos, da casca que recobre os grãos e dos contornos de grãos para o CCTO sinterizado convencionalmente a  $T_s = 1050$  °C. Os valores de energia de ativação associados as diferentes microrregiões são apresentados, com os erros relacionados ao ajuste matemático. ....96
- Figura 4.20 - Espectroscopia (di)elétrica do CCTO sinterizado convencionalmente a  $T_s = 1100$  °C. (a)-(b) Diagramas da resistividade no plano complexo medidos em diferentes temperaturas; (c) parte real da permissividade relativa ( $\epsilon'$ ) em função da frequência medida em diferentes temperaturas; e (d) gráfico do tipo Arrhenius para a resistividade dos grãos e dos contornos de grão, no qual o valor da energia de ativação para cada microrregião é apresentado, com os erros relacionados ao ajuste matemático. O gráfico em destaque em (a) apresenta uma visão ampliada dos dados em altas frequências medidos em 200 K. Em (b) a posição da frequência em 10 e 100 Hz é indicada. Dimensões da amostra: área do eletrodo 8,81 mm<sup>2</sup>; espessura da cerâmica 0,90 mm. ....97
- Figura 4.21 - Espectroscopia (di)elétrica para o BCTO sinterizado convencionalmente a  $T_s = 980$  °C. Diagramas de resistividade no plano complexo medidos em: (a) 91 K; e (b) 348 K. (c) Parte real da permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon'$ ) em função da frequência, medida em diferentes temperaturas; e (d) gráfico do tipo Arrhenius para a resistividade dos grãos e do contorno de grãos, no qual o valor da energia de ativação para cada microrregião é apresentado, com os erros relacionados ao ajuste matemático. Em (a) e (b) a posição de algumas frequências em Hz é indicada. Dimensões da amostra: área do eletrodo 8,50 mm<sup>2</sup>; espessura da cerâmica 0,50 mm. ....99

Figura 4.22 - Evolução da densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) das cerâmicas sinterizadas a laser em função da densidade de potência máxima ( $P_{max}$ ), aplicada por um tempo efetivo de 60 s. As linhas tracejadas são apenas guia para os olhos.....	102
Figura 4.23 - Evolução temporal da temperatura durante a sinterização a laser do CCTO a $P_{max} = 1,4$ W/mm <sup>2</sup> , realizada nos dois lados da cerâmica (vide texto): (a) primeiro lado; (b) segundo lado.....	103
Figura 4.24 - Difratoogramas de raios X das cerâmicas de CCTO sinterizadas a laser a diferentes densidades de potência ( $P_{max}$ ), com patamar efetivo de 60 s. O gráfico em destaque é uma visão ampliada dos dados em ângulos entre 25 e 38 °. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base JCPDS: CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (PDF #01-075-2188), TiO <sub>2</sub> (PDF #01-073-2224) e Cu <sub>2</sub> O (PDF # 01-077-0199).....	105
Figura 4.25 - Micrografias das cerâmicas de CCTO sinterizadas a laser a: (a)-(c) $P_{max} = 1,2$ W/mm <sup>2</sup> ; (d)-(f) $P_{max} = 1,4$ W/mm <sup>2</sup> ; e (g)-(i) $P_{max} = 1,5$ W/mm <sup>2</sup> . (a), (d) e (g) são imagens do centro, enquanto que (b), (e) e (h) são imagens da borda da superfície das cerâmicas; (c) (f) e (i) são imagens da fratura das cerâmicas. Os destaques são micrografias geradas a partir do sinal dos elétrons retroespalhados.....	107
Figura 4.26 - Micrografias por elétrons retroespalhados (à esquerda) e mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (à direita) realizados tanto na (a)-(b) superfície quanto na (c)-(d) fratura de uma cerâmica de CCTO sinterizada a $P_{max} = 1,5$ W/mm <sup>2</sup> .....	108
Figura 4.27 - Difratoograma de raios X do BCTO sinterizado a laser a $P_{max} = 1,1$ W/mm <sup>2</sup> , por um tempo efetivo de 1 min. O gráfico em destaque é uma visão ampliada dos dados em ângulos entre 25 e 38 °. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base JCPDS: Bi <sub>2/3</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (PDF #01-080-1343) e TiO <sub>2</sub> (PDF #01-073-2224).....	109
Figura 4.28 - Micrografias do (a) centro, (b) borda e (c) fratura das cerâmicas de BCTO sinterizada a $P_{max} = 1,1$ W/mm <sup>2</sup> . Os destaques são micrografias geradas a partir do sinal dos elétrons retroespalhados.....	110
Figura 4.29 - Micrografias por elétrons retroespalhados (à esquerda) e mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (à direita) realizados tanto (a)-(b) na superfície quanto (c)-(d) na fratura de uma cerâmica de BCTO sinterizada a $P_{max} = 1,1$ W/mm <sup>2</sup> . As setas amarelas indicam regiões em que há excesso de Ti.....	110
Figura 4.30 - (a) Constante dielétrica $\epsilon'$ e (b) tangente de perda $tg\delta$ em função da frequência, medida à temperatura ambiente, para as cerâmicas de CCTO e BCTO sinterizadas a laser.....	111
Figura 4.31 - Espectroscopia (di)elétrica para o CCTO sinterizado a laser a $P_{max} = 1,4$ W/mm <sup>2</sup> . Diagramas de resistividade no plano complexo medidos a (a) 91 K e (b) 348 K; (c) parte real da permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon'$ ) em função da frequência medida em diferentes temperaturas e (d) gráfico do tipo Arrhenius para a resistividade dos grãos e do contorno de grãos, no qual o valor da energia de ativação para cada microrregião é apresentado, com os erros relacionados ao ajuste matemático. Dimensões da amostra: área do eletrodo 8,81 mm <sup>2</sup> ; espessura da cerâmica 0,95 mm.....	113
Figura 4.32 - Espectroscopia (di)elétrica para o BCTO sinterizado a laser a $P_{max} = 1,1$ W/mm <sup>2</sup> . Diagramas de resistividade no plano complexo medidos a (a) 300 K e (b) 348 K; (c) parte real da permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon'$ ) em função da frequência medida em diferentes temperaturas e (d) gráfico do tipo Arrhenius para as resistividades dos grãos e do contorno de grãos, no qual o valor da energia de ativação para cada microrregião é apresentado, com os erros relacionados ao ajuste matemático. Dimensões da amostra: área do eletrodo 11,95 mm <sup>2</sup> ; e espessura da cerâmica 0,32 mm.....	115



- Figura 4.33 - Comportamentos de (a) voltagem aplicada  $V$ , (b) corrente através da amostra  $I$ , (c) densidade de potência dissipada na amostra  $P_v$  e (d) retração linear da amostra em função da temperatura para um experimento de *flash sintering* realizado no  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com uma tensão de 120 V e corrente máxima programada de 300 mA..... 118
- Figura 4.34 - Dependência da retração linear com a temperatura do forno durante a sinterização convencional ( $E = 0$  V/cm) e a sinterização assistida por campo elétrico do CCTO, na qual a corrente máxima programada foi de 300 mA (implicando  $J = 75$  mA/mm<sup>2</sup>); em ambos os casos o tempo de patamar foi 1 min. .... 119
- Figura 4.35 - Difractogramas de raios X das cerâmicas de CCTO sinterizadas tanto convencionalmente ( $E = 0$  V/cm) quanto com auxílio de um campo elétrico. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base JCPDS:  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (PDF #01-075-2188). .... 120
- Figura 4.36 - Dependência da densidade de potência ( $P_v$ ) com a temperatura durante a sinterização assistida por campo elétrico do CCTO, com uma corrente limite de 300 mA ( $J = 75$  mA/mm<sup>2</sup>) e tempo de patamar de 1 min. No gráfico em destaque os dados são plotados em um gráfico do tipo Arrhenius, no qual a condutividade  $\sigma$  é dada em função do inverso da temperatura. .... 120
- Figura 4.37 - Dependência da retração linear com a temperatura do forno (escala à esquerda e embaixo) e evolução temporal de ambas as temperaturas, do forno e do pirômetro (escala à direita e acima), durante a sinterização do CCTO sob um campo elétrico de 30 V/cm. Três regiões foram delimitadas, nomeadas: linear; FAST (Tipo A); e FLASH (Tipo B). As regiões FAST e FLASH contribuem com  $\Delta\epsilon_A$  e  $\Delta\epsilon_B$ , respectivamente, para a retração linear total ( $\Delta\epsilon$ ) ..... 122
- Figura 4.38 - Contribuição à retração linear total ( $\Delta\epsilon$ ) atribuída aos comportamentos: (I) convencional; (II) dominado pelo FAST; e (III) dominado pelo FLASH.  $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_A + \Delta\epsilon_B$  para as regiões (II) e (III). As linhas tracejadas são apenas guia para os olhos. .... 123
- Figura 4.39 - Micrografias das cerâmicas de CCTO sinterizadas sob diferentes campos elétricos  $E$ , cujos valores são apresentados no canto superior direito de cada imagem. .... 125
- Figura 4.40 - Dependência do tamanho médio de grãos (TMG) com o campo elétrico utilizado durante a sinterização do CCTO. Estão delimitadas as regiões: (I) convencional; (II) dominado pelo FAST; e (III) dominado pelo FLASH, conforme identificação original na Figura 4.38. As barras indicam a distribuição dos tamanhos de grão e as linhas tracejadas são apenas guia para os olhos. .... 126
- Figura 4.41 - (a) Constante dielétrica  $\epsilon'$  em função da frequência, medida à temperatura ambiente, para cerâmicas de CCTO sinterizadas sob diferentes campos elétricos  $E$ ; (b)-(c)  $\epsilon'$  em função da frequência, medida em diferentes temperaturas, para as cerâmicas sinterizadas com  $E = 60$  V/cm e 15 V/cm, respectivamente; (d) variação de  $\epsilon'$ , medida à temperatura ambiente e 1 MHz, com o campo elétrico aplicado durante a sinterização, estão delimitadas as regiões (I)-(III), conforme identificação original na Figura 4.38. As linhas tracejadas são apenas guia para os olhos..... 128
- Figura 4.42 - Dependência da retração linear com a temperatura do forno durante a sinterização convencional ( $E = 0,0$  V/cm) e a sinterização assistida por campo elétrico do BCTO, na qual a corrente máxima programada foi de 200 mA (implicando  $J = 55$  mA/mm<sup>2</sup>), em todos os casos o tempo de patamar foi 1 min. Para a amostra processada sob 5,0 V/cm a densidade de corrente máxima atingida foi de  $\sim 28$  mA/mm<sup>2</sup>..... 130
- Figura 4.43 - Dependência da densidade de corrente ( $J$ ) com a temperatura durante a sinterização assistida por campo elétrico do BCTO, com uma corrente limite de 200 mA ( $J \sim 55$  mA/mm<sup>2</sup>) e tempo de patamar de 1 min. Para a amostra processada sob 5,0 V/cm a densidade de corrente máxima atingida é de  $\sim 28$  mA/mm<sup>2</sup>. .... 131

Figura 4.44 - Difratomogramas de raios X das cerâmicas de BCTO sinterizadas tanto convencionalmente ( $E = 0$ V/cm) quanto com auxílio de um campo elétrico. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base JCPDS: $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (PDF #01-080-1343). .....	132
Figura 4.45 - Micrografias das cerâmicas de BCTO sinterizadas em diferentes campos elétricos $E$ , cujos valores são apresentados no canto superior direito de cada imagem.....	133
Figura 4.46 - Dependência com a temperatura de: (a) densidade de corrente $J$ ; e (b) retração linear durante o processamento assistido por campo elétrico do pó precursor de CCTO. A densidade de corrente limite foi $J = 42,0$ mA/mm <sup>2</sup> para $10 \leq E \leq 40$ V/cm e $J = 22,0$ mA/mm <sup>2</sup> para $E = 60$ V/cm, com patamar de 1 min. Os pontos (1) a (6) são discutidos no texto em conexão com as Figuras 4.47 e 4.49. ....	134
Figura 4.47 - Padrões de difração de raios X correspondentes aos pontos (1) a (6) indicados na Figura 4.46, isto é, (1) pó de partida pré-calcinado a 400 °C; (2)-(5) amostras processadas sob $E = 30$ V/cm; e (6) sob $E = 60$ V/cm. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados JCPDS: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (PDF #01-075-2188), $\text{TiO}_2$ (PDF #01-073-2224) e $\text{CuO}$ (PDF #01-089-5898).....	136
Figura 4.48 - Evolução temporal de ambas as temperaturas do forno ( $T_{\text{forno}}$ ) e medida com o pirômetro ( $T_{\text{piro}}$ ) durante o processamento do pó precursor de CCTO (amorfo) sob um campo elétrico de (a) 15 V/cm e (b) 30 V/cm.....	137
Figura 4.49 - Micrografias das amostras processadas sob $E = 30$ V/cm (a)-(c) correspondentes, respectivamente, aos pontos (3) a (5) indicados na Figura 4.46. ....	138
Figura 4.50 - Dependência do tamanho médio de grãos (TMG) com o campo elétrico utilizado durante a sinterização do CCTO, tanto partindo do pó de fase única ( <i>flash sintering</i> ) quanto do pó precursor amorfo (FAST O3S). Para $E = 0$ V/cm, são indicados os valores de TMG obtidos para o material sinterizado convencionalmente a diferentes temperaturas ( $T_s$ ) e a laser com diferentes densidades de potência ( $P_{\text{max}}$ ). As barras indicam a distribuição de tamanhos e as linhas tracejadas são apenas guia para os olhos.....	139
Figura 4.51 - (a) Difratomogramas dos pós precursores de BCTO após calcinação em diferentes temperaturas por 2 h: 400; 750; e 900 °C. (b) Dependência da densidade de corrente $J$ com a temperatura durante o processamento assistido por campo elétrico com $E = 7,5$ V/cm. ....	140
Figura 4.52 - Dependência da densidade de corrente ( $J$ ) com a temperatura durante o processamento assistido por campo elétrico ( $E$ ) do pó precursor de CCTO. A densidade de corrente limite foi $J = 22,0$ mA/mm <sup>2</sup> , com patamar de 1 min. Os pontos (1) a (4) são discutidos no texto em conexão com a Figura 4.53. O gráfico em destaque é uma magnificação dos dados em menores temperaturas. ....	141
Figura 4.53 - Padrões de difração de raios X correspondentes aos pontos (1) a (4) indicados na Figura 4.52. As amostras (1), (2) e (4) foram processadas sob $E = 200$ V/cm e a (3) sob $E = 240$ V/cm. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados JCPDS: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (PDF #01-075-2188), $\text{TiO}_2$ (PDF #01-073-2224) e $\text{CuO}$ (PDF #01-089-5898).....	142
Figura 4.54 - Evolução das temperaturas de cristalização ( $T_{\text{crist}}$ ) e de <i>flash synthesis</i> ( $T_{\text{flash}}$ ) com o campo elétrico aplicado ( $E$ ). As linhas tracejadas são apenas guia para os olhos, delimitando a região em que o pó é amorfo, possui fases intermediárias ou fase cristalina única (final). Para $E = 0$ V/cm (quadrados), as temperaturas foram extraídas dos picos na análise térmica diferencial (ATD) apresentada na Figura 4.1a.....	143
Figura 4.55 - Micrografias dos pós de CCTO produzidos por meio de <i>flash synthesis</i> com $E = 200$ V/cm e densidades de corrente máxima de (a) $J = 22,0$ mA/mm <sup>2</sup> e (b) $J = 7,5$ mA/mm, correspondendo respectivamente aos pontos (2) e (4) indicados nas Figuras 4.52 e 4.53. ....	145

- Figura 4.56 - Tamanho médio de partícula (TMP) como função do campo elétrico aplicado durante a síntese do CCTO. Os círculos abertos referem-se a experimentos conduzidos com uma densidade de corrente máxima programada de  $J = 22.0 \text{ mA/mm}^2$ . Os outros dados correspondem à síntese sob um campo de:  $E = 200 \text{ V/cm}$  com corrente máxima de  $J = 10,0 \text{ mA/mm}^2$  (triângulo para cima aberto),  $J = 7,5 \text{ mA/mm}^2$  (triângulo para baixo aberto) e  $J = 5,0 \text{ mA/mm}^2$  (quadrado aberto); e  $E = 240 \text{ V/cm}$  com corrente limite de  $J = 12 \text{ mA/mm}^2$  (losango aberto). O gráfico em destaque refere-se ao efeito da corrente máxima programada no TMP para a síntese com  $E = 200 \text{ V/cm}$  (estrelas abertas) e  $E = 240 \text{ V/cm}$  (estrelas fechadas). As linhas tracejadas são apenas guia para os olhos..... 146
- Figura B.1 - Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função da frequência, medida à temperatura ambiente, para as cerâmicas de BCTO sinterizadas sob diferentes campos elétricos ( $E$ )..... 161
- Figura C.1 - Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função da frequência, medida à temperatura ambiente, para as cerâmicas de CCTO sinterizadas a partir de um pó amorfo sob diferentes campos elétricos ( $E$ ).....163



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Relação entre os formalismos derivados da impedância .....	35
Tabela 2.2 - Ordem de grandeza da capacitância e possível interpretação associada .....	39
Tabela 3.1 - Relação dos reagentes (grau de pureza e marca) usados na síntese dos pós. ....	58
Tabela 4.1 - Densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) e tamanho médio de grãos (TMG) de cerâmicas de CCTO e BCTO sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas ( $T_s$ ) por 2 h. ....	75
Tabela 4.2 - Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e tangente de perda ( $tg\delta$ ), medidas à temperatura ambiente, em 1 e 10 kHz para cerâmicas de CCTO e BCTO sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas ( $T_s$ ) por 2 h.....	88
Tabela 4.3 - Resistividade ( $\rho$ ) e energia de ativação ( $E$ ) para os grãos (índice $g$ ), casca dos grãos (índice casca) e contornos de grão (índice $cg$ ) para cerâmicas de CCTO e BCTO sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas ( $T_s$ ) por 2 h.....	91
Tabela 4.4 - Taxas de aquecimento ( $T_a$ ) e resfriamento ( $T_r$ ) e temperaturas de patamares para cerâmicas de CCTO sinterizadas a laser a diferentes densidades de potência, com patamar efetivo de 60 s. A sinterização foi realizada em ambos os lados das cerâmicas (1 e 2), consultar texto para maiores detalhes. ....	104
Tabela 4.5 - Potência máxima utilizada durante a sinterização ( $P_{max}$ ), densidades ( $\rho_{rel}$ ) e tamanho médio de grãos (TMG) no centro e na borda das cerâmicas sinterizadas a laser.....	107
Tabela 4.6 - Valores de constante dielétrica $\epsilon'$ e tangente de perda $tg\delta$ medidos a 1 e 10 kHz para as cerâmicas de BCTO e CCTO sinterizadas a laser. $P_{max}$ refere-se a potência máxima aplicada durante a sinterização. ....	112
Tabela 4.7 - Campo elétrico aplicado ( $E$ ), densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ), temperaturas do forno ( $T_{forno}^{flash}$ ), estimada a partir da Equação 4.3 ( $T^*$ ) e medida com o pirômetro ( $T_{piro}^{flash}$ ) durante o <i>flash</i> , tamanho médio de grão (TMG), constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e tangente de perda ( $tg\delta$ ) medidas à temperatura ambiente e 1 MHz. ....	119
Tabela 4.8 - Campo elétrico ( $E$ ), densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ), temperatura do forno no momento do <i>flash</i> ( $T_{forno}^{flash}$ ), temperatura estimada a partir da Equação 4.3 ( $T^*$ ) e tamanho médio de grão (TMG) para as cerâmicas de BCTO sinterizadas com auxílio de um campo elétrico. ....	130
Tabela 4.9 - Campo elétrico ( $E$ ), densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ), temperatura medida com o pirômetro ( $T_{piro}^{O3S}$ ) e temperatura do forno ( $T_{forno}^{O3S}$ ) no momento do <i>flash</i> e tamanho médio de grão (TMG). ....	135



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	27
2.1	Materiais dielétricos.....	27
2.1.2	Relaxação dielétrica: O modelo de Debye e desvios.....	31
2.2	Espectroscopia de impedância.....	34
2.3	Materiais da família $ACu_3Ti_4O_{12}$ – Estado da arte.....	40
2.3.1	Estrutura cristalina $ACu_3Ti_4O_{12}$ <i>versus</i> resposta dielétrica.....	41
2.3.2	Origem da constante dielétrica gigante (CDG).....	42
2.3.2.1	Efeitos intrínsecos.....	42
2.3.2.2	Efeitos extrínsecos.....	43
2.4	Sinterização de materiais.....	46
2.4.1	Técnicas de sinterização.....	49
2.4.1.1	Sinterização a laser.....	51
2.4.1.2	Sinterização assistida por campo elétrico ( <i>flash sintering</i> ).....	52
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
3.1	Síntese e caracterização dos pós de $ACu_3Ti_4O_{12}$ (A = Ca, $Bi_{2/3}$ ).....	57
3.2	Sinterização.....	60
3.2.1	Sinterização convencional.....	60
3.2.2	Sinterização a laser.....	61
3.2.3	Sinterização assistida por campo elétrico ( <i>flash sintering</i> ).....	62
3.3	Síntese ultrarrápida assistida por campo elétrico ( <i>flash synthesis</i> ).....	65
3.4	Caracterização (micro)estrutural e (di)elétrica das cerâmicas sinterizadas.....	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
4.1	Síntese e caracterização dos pós de $ACu_3Ti_4O_{12}$ (A = Ca, $Bi_{2/3}$ ).....	69
4.1.1	Conclusões sobre a síntese dos pós de $ACu_3Ti_4O_{12}$ (A = Ca, $Bi_{2/3}$ ).....	73
4.2	Sinterização dos materiais $ACu_3Ti_4O_{12}$ (A = Ca, $Bi_{2/3}$ ).....	74
4.2.1	Sinterização convencional.....	74
4.2.1.1	Características (micro)estruturais após a sinterização convencional.....	75
4.2.1.2	Resposta dielétrica à temperatura ambiente após sinterização convencional.....	86
4.2.1.3	Espectroscopia (di)elétrica e constante dielétrica gigante (CDG).....	88
4.2.1.4	Conclusões sobre a sinterização convencional.....	100
4.2.2	Sinterização a laser.....	101
4.2.2.1	Características (micro)estruturais das cerâmicas sinterizadas a laser.....	105
4.2.2.2	Resposta dielétrica à temperatura ambiente das cerâmicas sinterizadas a laser.....	111
4.2.2.3	Espectroscopia (di)elétrica das cerâmicas sinterizadas a laser.....	112
4.2.2.4	Conclusões sobre a sinterização a laser.....	116
4.2.3	Sinterização assistida por campo elétrico ( <i>flash sintering</i> ).....	117
4.2.3.1	<i>Flash sintering</i> do $CaCu_3Ti_4O_{12}$ .....	117
4.2.3.2	<i>Flash sintering</i> do $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ .....	129
4.2.3.3	Conclusões sobre sinterização assistida por campo elétrico ( <i>flash sintering</i> ).....	133
4.3	Síntese e sinterização de materiais em um único experimento (FAST O3S).....	134
4.4	Síntese ultrarrápida assistida por campo elétrico ( <i>flash synthesis</i> ).....	141
4.5	Conclusões sobre o processamento assistido por campo elétrico.....	146
5	CONCLUSÕES.....	149
	REFERÊNCIAS.....	151
	APÊNDICE A.....	159
	APÊNDICE B.....	161
	APÊNDICE C.....	163





## 1 INTRODUÇÃO

Eletrocerâmicas funcionais são materiais avançados, cujas propriedades e, conseqüentemente, aplicações dependem de uma combinação de fatores que incluem estrutura, composição e processamento.<sup>1</sup> As propriedades (di)elétricas de interesse neste tipo de material podem ser determinadas pela resposta do volume, ou seja, a propriedade provém dos grãos. Neste caso, uma cerâmica totalmente densa e livre de fases secundárias nos contornos de grão é desejável, para que esta microrregião influencie o mínimo possível a resposta (di)elétrica. Como exemplo podemos citar os materiais ferroelétricos, como o  $\text{BaTiO}_3$ , que apresentam polarização espontânea (polarização mesmo na ausência de um campo elétrico externo) por possuírem dipolos elétricos ordenados, que surgem devido ao deslocamento dos íons de Ti da posição centrossimétrica nos sítios octaédricos. A orientação dessa polarização pode ser modificada pela aplicação de um campo elétrico, conseqüentemente, estes materiais apresentam alta constante dielétrica ( $\epsilon'$ ), podendo atingir valores acima de  $10^3$  quando medida em 1 kHz e à temperatura ambiente. Porém, com o aumento da temperatura, um material ferroelétrico passa por uma transição de fase estrutural (em uma temperatura conhecida como temperatura de Curie,  $T_C$ ) na qual a polarização espontânea desaparece, fazendo com que  $\epsilon'$  dependa fortemente da temperatura.<sup>2-3</sup> Por outro lado, as propriedades (di)elétricas de uma eletrocerâmica podem estar relacionadas às características dos contornos de grãos. Bons exemplos deste comportamento são eletrocerâmicas varistoras, como o ZnO, cujas características corrente-voltagem ( $I$ - $V$ ) são altamente não-lineares (não obedecem à lei de Ohm). Deste modo, varistores são geralmente utilizados como elemento de proteção contra transientes de tensão em circuitos elétricos.<sup>1,3</sup>

O crescente mercado mundial por dispositivos eletrônicos com dimensões cada vez menores e ao mesmo tempo com um número maior de funcionalidades (celulares, *tablets*, *ultrabooks*, *smartphones*, etc.) requer uma evolução constante dos elementos que os compõem, como por exemplo, capacitores e varistores. Esta evolução está diretamente associada à redução do tamanho dos componentes, mas com a manutenção ou até mesmo aumento de sua eficiência. A descoberta de materiais com constante dielétrica extremamente alta ( $\epsilon' > 10^3$ ), conhecida como constante dielétrica gigante (CDG), desencadeou uma grande atividade científica nesta área; isto porque  $\epsilon'$  é um parâmetro primário na performance de capacitores. Contudo, esta é uma condição necessária, mas não suficiente para que o material seja aplicado como dielétrico em capacitores cerâmicos. É desejável que a constante dielétrica do material seja estável em

uma ampla faixa de temperatura e que ele possua também uma baixa perda dielétrica, que é associada à dissipação de energia.<sup>3</sup>

Para demonstrar a importância econômica deste mercado, vale citar que mais de um trilhão de capacitores cerâmicos foram fabricados em 2010 por exemplo, cada *smartphone* possui dezenas deles. Os capacitores de CDG atuais são à base de ferroelétricos e o material mais eficaz até o momento é o BaTiO<sub>3</sub> dopado com elementos terras-raras. Porém, a escassez destes elementos poderá influenciar o mercado desse tipo de capacitor num futuro próximo.<sup>4</sup> Um dos grandes desafios atuais então é desenvolver materiais que permitam a substituição destes elementos por outros mais abundantes e que tenham melhores ou comparáveis funcionalidades. Neste contexto, materiais da família ACu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (A = íons metálicos) despertaram o interesse, tanto científico quanto tecnológico, por exibirem CDG e, ao contrário dos ferroelétricos, os valores de  $\epsilon'$  são estáveis em uma ampla faixa de temperatura. Dentre estes materiais, um eminente exemplo é o CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO), que tem apresentado  $\epsilon' \sim 10^4$  em 1 kHz e à temperatura ambiente.<sup>5</sup> Inicialmente houve muita discussão na literatura a respeito da origem desta CDG nestes materiais. Surgiram diversas hipóteses relacionando este fenômeno tanto a efeitos intrínsecos (ligados à estrutura cristalina) quanto a efeitos extrínsecos (não relacionados à estrutura cristalina).<sup>5-11</sup> Atualmente, o mecanismo mais amplamente aceito, associa a CDG às diferenças entre características dos grãos (semicondutores) e dos contornos de grãos (isolantes), mas o mecanismo que gera tais diferenças é questão ainda em aberto.<sup>12-13</sup> Os detalhes sobre a discussão acerca da origem do fenômeno de CDG são apresentados na Seção 2.3.

Para qualquer que seja a aplicação, o desempenho de eletrocerâmicas nos dispositivos eletrônicos está relacionado à otimização tanto de suas características (micro)estruturais quanto de suas propriedades (di)elétricas. A produção de um material cerâmico começa pela síntese do pó de partida (geralmente utilizando o método de reação no estado sólido). Em seguida, o pó resultante, com a fase de interesse, é compactado e submetido a um tratamento térmico em altas temperaturas (sinterização), geralmente utilizando fornos elétricos (sinterização convencional), para induzir uma alta difusão iônica e transporte de massa. Na maioria das vezes este processo promove a remoção dos poros, formando corpos rígidos e altamente densos. Altas temperaturas de sinterização também são comumente responsáveis por um crescimento significativo do tamanho dos grãos das cerâmicas, acompanhando a densificação. Em termos de miniaturização de dispositivos eletrônicos, a tendência atual envolve a procura por rotas que permitam produzir eletrocerâmicas com grãos sub-micrométricos a nanométricos. Isto porque, os capacitores cerâmicos mais utilizados baseiam-se na superposição de finas camadas do dielétrico cerâmico

(da ordem de 500 nm) intercaladas por eletrodos.<sup>14</sup> Diminuindo-se o tamanho de grãos, o que possibilita uma redução da espessura das camadas dielétricas, e aumentando-se o número destas camadas é possível a produção de capacitores com dimensões reduzidas e com uma melhora das suas propriedades.<sup>14</sup>

Neste sentido, técnicas de sinterização alternativas vêm sendo desenvolvidas, como por exemplo a sinterização a laser. Nesta técnica um laser de CO<sub>2</sub> é utilizado como fonte de aquecimento, pois seu comprimento de onda coincide com as características de absorção da maioria dos óxidos cerâmicos. Consequentemente, diversos materiais vêm sendo sinterizados utilizando a radiação laser.<sup>14-24</sup> As principais vantagens deste método são: a rapidez no processamento, possibilitando a utilização de elevadas taxas de aquecimento e resfriamento, que pode levar a alteração das propriedades físicas das cerâmicas produzidas; a não utilização de cadinhos, diminuindo assim as chances de contaminação; a possibilidade de sinterização de materiais com alto ponto de fusão; e a possibilidade de obtenção de materiais com tamanho de grão em escala nanométrica.<sup>22-25</sup>

Pode-se ainda destacar o método recentemente introduzido na literatura, em 2010,<sup>26</sup> que consiste em aplicar um campo elétrico durante o tratamento térmico dos materiais. O resultado é uma diminuição drástica das temperaturas de sinterização, com a densificação do material podendo ocorrer em apenas alguns segundos (*flash sintering*). Como consequência, diversos óxidos cerâmicos densos e com tamanhos de grão na escala sub-micrométrica, tendendo a nanométrica, têm sido produzidos.<sup>26-31</sup>

É à luz de todos estes fatos que o *objetivo principal* do trabalho de doutorado apresentado aqui foi realizar um estudo sistemático da relação entre microestrutura e resposta dielétrica em materiais da família ACTO, visando um melhor entendimento do mecanismo por trás da manifestação do fenômeno de constante dielétrica gigante. Para tal, a síntese dos compostos ACu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (A = Ca e Bi<sub>2/3</sub>) foi realizada por uma rota baseada no método dos precursores poliméricos, seguida de sinterização tanto convencional quanto não convencional; neste último caso, foram aplicadas: a sinterização a laser e a sinterização assistida por campo elétrico. Utilizou-se então a espectroscopia de impedância (EI) como ferramenta para avaliação da resposta (di)elétrica das cerâmicas produzidas em nível microestrutural. Além disso, uma nova abordagem para a síntese e sinterização de materiais assistida por campo elétrico é apresentada, partindo de um pó amorfo.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos básicos das propriedades dielétricas de materiais, em particular dos materiais da família ACTO. São apresentadas também as noções básicas sobre Espectroscopia de Impedância e sua aplicação ao estudo de materiais cerâmicos. Por fim, a teoria sobre sinterização de materiais é brevemente descrita e são tratados os aspectos das técnicas de sinterização utilizadas neste trabalho.

### 2.1 Materiais dielétricos

Uma maneira de classificar os sólidos é de acordo com a facilidade com que eles conduzem corrente elétrica. Dentro desta classificação eles são basicamente divididos em *condutores*, *semicondutores* e *isolantes*. Metais são bons condutores e possuem condutividade ( $\sigma$ ) típica da ordem de  $10^7$  S/m. No outro extremo estão os materiais isolantes, que possuem condutividade muito baixa, cujos valores variam entre  $10^{-10}$  e  $10^{-20}$  S/m. Materiais com condutividade intermediária, geralmente de  $10^{-6}$  a  $10^4$  S/m, são denominados semicondutores.<sup>2</sup>

A distinção básica entre materiais semicondutores e isolantes está na diferença do valor da banda de energia proibida (*bandgap*) que eles possuem. Em um isolante, à temperatura ambiente, poucos elétrons podem ser excitados da banda de valência para a banda de condução com a energia térmica disponível, devido ao alto valor do *bandgap* (usualmente  $> 2$  eV), dando origem à baixa condutividade. Já em um semicondutor nas mesmas condições, o número de elétrons que podem ser excitados para a banda de condução é maior, por causa do menor *bandgap* (geralmente  $< 2$  eV), implicando em uma maior condutividade. Deste modo, pode-se introduzir o conceito de *dielétrico*, um material isolante que pode apresentar *polarização* ( $\vec{P}$ ) na presença de um campo elétrico ( $\vec{E}$ ). Esta grandeza  $\vec{P}$  é associada ao grau de separação e acumulação de cargas positivas e negativas num material.<sup>32</sup>

Quando um campo elétrico é aplicado em um *dielétrico real* podem ocorrer dois efeitos principais: 1) Polarização, cujos mecanismos podem ser eletrônicos, iônicos, dipolares, etc., como descrito adiante; 2) Condução, que envolve o movimento translacional de portadores de cargas como, por exemplo, vacâncias, íons intersticiais, elétrons, etc.. Inicialmente o fenômeno de polarização será tratado considerando um *dielétrico ideal*, no qual não há transporte de carga em longas distâncias (ausência de condutividade *dc*). Em seguida, o efeito da condutividade na resposta dielétrica dos materiais é apresentado.

Primeiramente, considere um capacitor de placas paralelas de área  $A$ , separadas por uma distância  $l$  e no vácuo. Suponha que estas placas estão eletricamente carregadas com cargas  $+Q$  e  $-Q$ . Estas cargas darão origem a um campo elétrico ( $E$ ), que dentro do capacitor é praticamente homogêneo e perpendicular à superfície, cujo valor pode ser obtido a partir da lei de Gauss e é dado por:<sup>32-33</sup>

$$E = \frac{Q}{\varepsilon_0 A}, \quad (2.1)$$

em que  $\varepsilon_0$  é a permissividade dielétrica do vácuo ( $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$  F/m) e  $Q/A$  a densidade superficial de cargas. Agora suponha que o espaço entre as placas é preenchido com um dielétrico (*ideal*) homogêneo, mas as cargas nas placas são mantidas as mesmas (mesma diferença de potencial). A influência do campo elétrico polarizará o dielétrico, em outras palavras, cargas negativas (positivas) serão deslocadas em direção à placa positivamente (negativamente) carregada. É necessário então introduzir o conceito de *deslocamento elétrico* ( $\vec{D}$ ), que pode ser entendido como o campo elétrico corrigido pela polarização:<sup>33</sup>

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (2.2)$$

Em dielétricos lineares a polarização é proporcional ao campo elétrico aplicado e cumpre a relação:

$$\vec{P}_i = \chi_{ik} \varepsilon_0 \vec{E}_k, \quad (2.3)$$

em que  $\chi_{ik}$  é o tensor de susceptibilidade dielétrica do material. Se o dielétrico é isotrópico e homogêneo,  $\chi$  é um escalar e a Equação 2.3 reduz-se a uma forma mais simples:

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E}, \quad (2.4)$$

ou, alternativamente,

$$\vec{P} = (\varepsilon - 1) \varepsilon_0 \vec{E}, \quad (2.5)$$

em que  $\varepsilon = \chi + 1$  é a permissividade dielétrica relativa, também conhecida como constante dielétrica do material, e é uma grandeza adimensional. A permissividade absoluta do dielétrico é o produto  $\varepsilon \varepsilon_0$ . Deste modo, se um capacitor de placas paralelas é preenchido com um meio dielétrico de susceptibilidade  $\chi$ , ele terá sua capacitância aumentada por um fator  $\varepsilon = \chi + 1$ , ou seja:<sup>2</sup>

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{l}, \quad (2.6)$$

por este motivo os materiais dielétricos são utilizados na produção de capacitores.

Mencionou-se que a polarização está associada ao grau de separação de cargas em um material dielétrico, mas não foi feita referência aos mecanismos pelos quais ela ocorre. Um dielétrico é constituído de átomos e moléculas e, por isso, quando sujeito à ação de um campo elétrico pode sofrer um ou mais dos quatro tipos básicos de polarização, brevemente descritos abaixo e representados na Figura 2.1.<sup>3,33</sup>

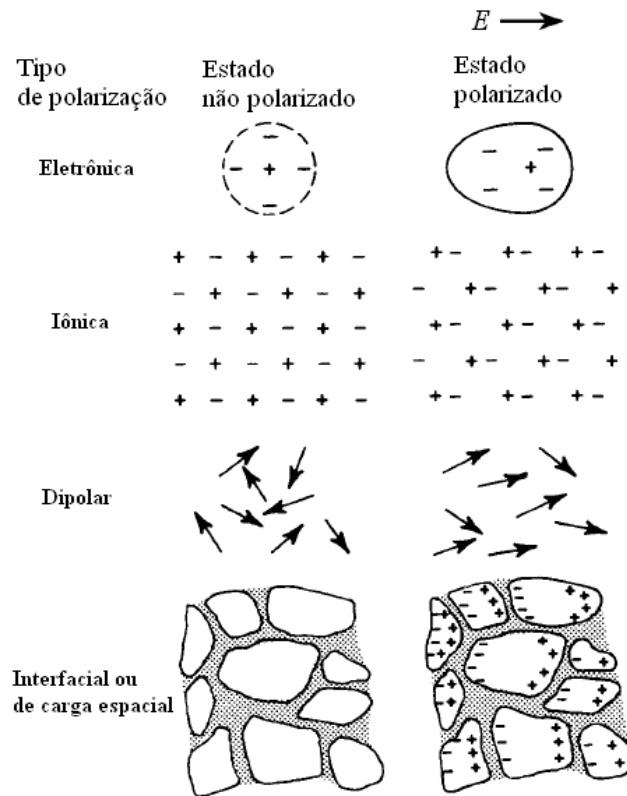


Figura 2.1 - Tipos básicos de polarização que podem ocorrer em um dielétrico. À esquerda é possível visualizar o estado não polarizado, enquanto que à direita os 4 tipos básicos de polarização são representados.  
Fonte: MOULSON; HERBERT.<sup>3</sup>

1. Polarização eletrônica ( $P_e$ ): resulta do deslocamento das nuvens eletrônicas de um átomo, negativamente carregadas, em relação ao núcleo positivo;
2. Polarização iônica ( $P_i$ ): o campo elétrico causa a separação dos íons em uma molécula poliatômica. É essencialmente a distorção da vibração normal da rede e, por isso, é às vezes chamada de polarização vibracional;
3. Polarização dipolar ( $P_d$ ): ocorre em materiais que possuem moléculas com momentos de dipolo permanentes, que tendem a se alinhar a um campo elétrico aplicado;
4. Polarização interfacial ou de carga espacial ( $P_{ce}$ ): ocorre devido à migração de portadores de cargas que ficam presos em barreiras de potencial, presentes em locais onde o dielétrico não é homogêneo, tais como interfaces internas (contornos de grão em eletrocerâmicas) ou superfície (interface eletrodo-material).<sup>3,33</sup>

A polarização total é então dada pela soma de todas as polarizações:

$$\vec{P}_{total} = \vec{P}_e + \vec{P}_i + \vec{P}_d + \vec{P}_{ce} . \quad (2.7)$$

Cada tipo de polarização requer um determinado tempo para ocorrer, por isso o grau de polarização total depende da variação do campo elétrico no tempo.<sup>32</sup> Se o campo que polariza o material é aplicado em modo alternado (*ac*, do inglês *alternating current*), a indução das polarizações eletrônica e iônica desenvolvem-se rapidamente, sendo então obtidas em frequências muito altas. Considerando a menor mobilidade dos dipolos elétricos permanentes, em relação aos elétrons e íons, eles não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação do campo e, deste modo, a polarização dipolar manifesta-se em frequências menores, além de vir acompanhada de uma dissipação considerável de energia. Tal efeito é chamado de relaxação dielétrica e a grandeza que o quantifica é a permissividade complexa, dada por:<sup>32-33</sup>

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) , \quad (2.8)$$

em que a parte real  $\varepsilon'$  é a própria permissividade relativa (constante dielétrica) e a parte imaginária  $\varepsilon''$  é conhecida como perda dielétrica do material. O conceito de dipolos gerando polarização foi introduzido pela primeira vez por Debye e permanece o modelo básico de relaxação dielétrica desde então,<sup>34</sup> por isso, sua descrição é brevemente apresentada na próxima seção.

A dissipação de energia sob a forma de calor, durante a polarização, é definida então pela expressão:

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} , \quad (2.9)$$

que é um importante parâmetro quando se avalia o potencial de aplicação tecnológica de um material. Capacitores feitos a partir de dielétricos com alta  $\varepsilon'$  podem possuir dimensões reduzidas, possibilitando assim a miniaturização dos dispositivos eletrônicos. Além disso, também é requerido que a tangente de perda ( $tg\delta$ ) seja pequena, de modo a diminuir o consumo de energia dos componentes.

O espectro dielétrico global de um material que possui todos os 4 tipos de polarização descritas anteriormente é apresentado na Figura 2.2, que mostra tanto a parte real  $\varepsilon'$  quanto a imaginária  $\varepsilon''$  da permissividade complexa. Pode-se notar que cada fenômeno se manifesta em uma frequência específica, o que os caracteriza. As polarizações eletrônica e iônica apresentam frequência de ressonância em torno de  $10^{15}$  e  $10^{13}$  Hz, respectivamente. Estes processos são ditos ressonantes, pois podem ser modelados, em primeira aproximação, por osciladores harmônicos.<sup>35</sup>



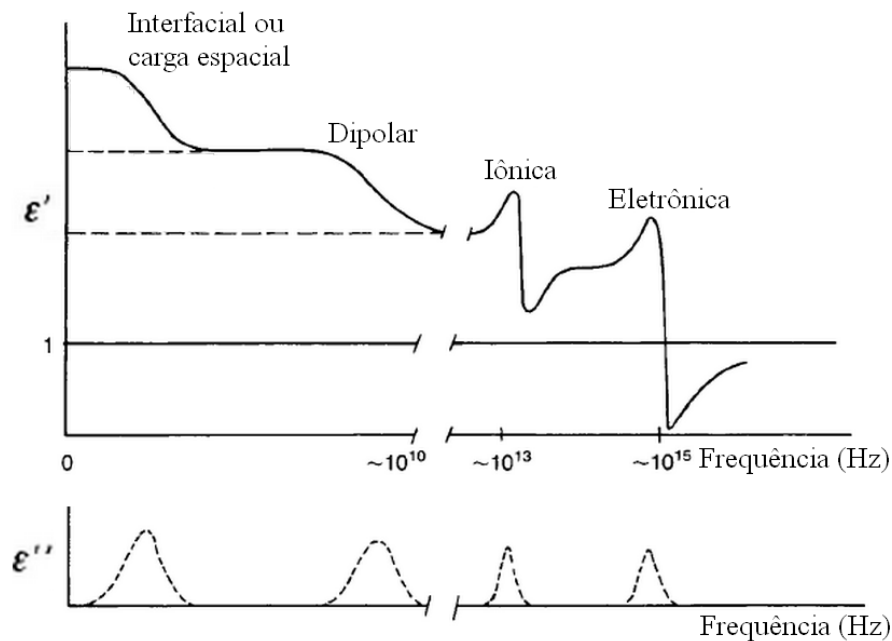


Figura 2.2 - Dependência das partes real  $\epsilon'$  e imaginária  $\epsilon''$  da permissividade dielétrica com a frequência de um campo elétrico alternado para um dielétrico que apresenta polarização interfacial, dipolar, iônica e eletrônica.

Fonte: Adaptada de MOULSON; HERBERT.<sup>3</sup>

Em frequências menores (comumente da ordem de  $10^9$ - $10^{10}$  Hz) os dipolos conseguem seguir a oscilação do campo, contribuindo para mais um aumento da parte real da permissividade. Finalmente, para frequências ainda mais baixas, portadores de carga conseguem chegar às interfaces, contornos de grão em cerâmicas por exemplo, dando origem à polarização interfacial, o que contribui mais uma vez para um aumento no valor de  $\epsilon'$ .<sup>3,35</sup>

### 2.1.2 Relaxação dielétrica: o modelo de Debye e desvios

Quando um campo elétrico é aplicado, os elétrons podem se mover rapidamente uma vez que sua inércia (massa) é muito baixa e a polarização é induzida quase que instantaneamente. Pelo mesmo motivo, a polarização iônica também é muito rápida e pode ser considerada instantânea. Porém, a situação não é a mesma quando se trata de dipolos elétricos permanentes, uma vez que moléculas inteiras precisam ser orientadas. Deste modo, a polarização pode ser dividida de acordo com seu tempo de resposta em duas partes:<sup>34</sup>

- Uma polarização quase instantânea ( $P_\infty$ ), que é igual à soma das polarizações eletrônica e iônica. A partir da Equação (2.5) pode-se então definir um valor limite da constante dielétrica a altas frequências ( $\epsilon_\infty$ ):

$$\epsilon_\infty - 1 = \frac{\epsilon_0 E}{P_\infty} . \quad (2.10)$$

• Uma polarização  $P(t)$  dependente do tempo, devida à orientação dos dipolos permanentes na presença do campo elétrico.

A Figura 2.3 ilustra esta situação para uma tensão constante  $V_0(t)$ , aplicada a partir do instante  $t = 0$ . Pode-se notar que, após algum tempo,  $P$  aproxima-se do seu valor estático  $P_s$ , a partir do qual é possível definir a constante dielétrica estática ( $\epsilon_s$ ):

$$\epsilon_s - 1 = \frac{\epsilon_0 E}{P_s} . \quad (2.11)$$

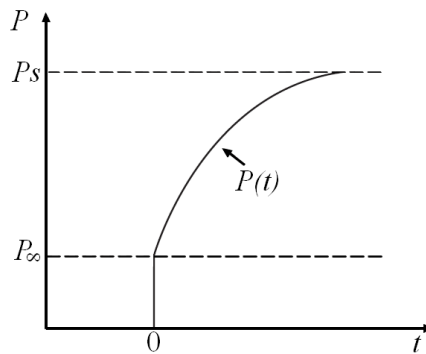


Figura 2.3 - Dependência temporal da polarização  $P$  em um dielétrico após a aplicação de um campo elétrico constante a partir de  $t = 0$ .

Fonte: Adaptada de KAO.<sup>32</sup>

Em seu modelo, Debye considera a reorientação de dipolos não-interagentes em um meio puramente viscoso sem força elástica de restauração. Assumindo que exista apenas um tempo de relaxação ( $\tau$ ), ou seja, que  $P(t)$  é governado por uma cinética de primeira ordem, a taxa com que  $P$  se aproxima de  $P_s$  será proporcional à diferença entre eles. Pode-se escrever então que:<sup>32,35</sup>

$$\tau \frac{dP}{dt} = P_s - P . \quad (2.12)$$

A partir da solução da Equação (2.12) para um campo periódico  $E^*(\omega, t) = E_0 e^{i\omega t}$  pode-se chegar a uma constante dielétrica complexa da forma:<sup>32,35</sup>

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} , \quad (2.13)$$

cujas componentes real e imaginária são dadas por:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} , \quad (2.14)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau . \quad (2.15)$$

As Equações (2.14) e (2.15) são conhecidas como relações de dispersão de Debye e são graficamente representadas em função da frequência na Figura 2.4a. Nesta representação a parte

real apresenta dois platôs, correspondentes a  $\epsilon_s$  e  $\epsilon_\infty$ , e um ponto de inflexão na frequência de relaxação  $\omega_0 = 1/\tau$ , na qual ocorre um pico na perda dielétrica  $\epsilon''$ . A representação no plano complexo (Figura 2.4b) resulta em um semicírculo centrado no ponto  $(\epsilon_s + \epsilon_\infty)/2$  no eixo das abscissas e raio  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2$ .<sup>35</sup> Na prática, no entanto, são poucos os sistemas que obedecem exatamente às relações de dispersão de Debye. Isto porque estas equações foram derivadas considerando um processo com um tempo de relaxação (único) característico para os dipolos; porém, na maioria dos dielétricos há, na verdade, uma distribuição de tempos de relaxação. Deste modo, frequentemente, observa-se uma depressão no arco da Figura 2.4b e um alargamento no pico de relaxação apresentado na Figura 2.4a.

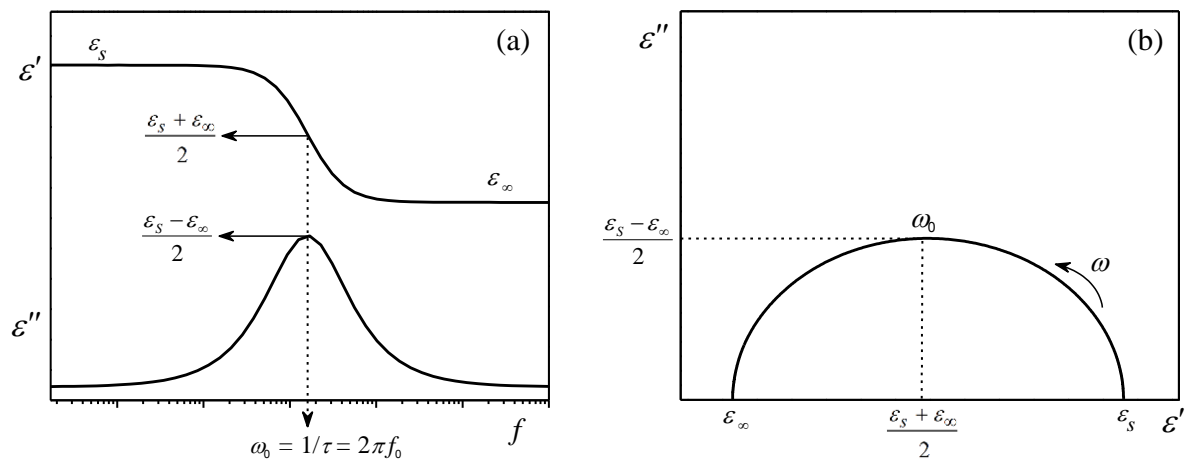


Figura 2.4 - (a) Partes real  $\epsilon'$  e imaginária  $\epsilon''$  da permissividade relativa em função da frequência; (b) Diagrama de  $\epsilon''$  versus  $\epsilon'$  no plano complexo.

Fonte: Elaborada pela autora.

Esforços para estender o modelo de Debye para processos com mais de um tempo de relaxação foram feitos por Cole e Cole, que propuseram uma equação empírica para representar este desvio, descrevendo o comportamento da permissividade dielétrica através da expressão:<sup>35</sup>

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{(1-\alpha)}}, \quad (2.16)$$

em que o fator  $\alpha$  está diretamente ligado à descentralização do semicírculo e à largura da distribuição dos tempos de relaxação. Se  $\alpha = 0$ , então a relaxação proposta por Debye (que corresponde a um semicírculo perfeito) é obtida. Outras correções empíricas para o modelo de Debye, como por exemplo as propostas por Davidson-Cole e Jonscher, podem ser encontradas nas referências.<sup>34-38</sup>

Caso o dielétrico não seja ideal, isto é, quando a condutividade  $dc$  (do inglês, *direct current*)  $\sigma'$  não é suficientemente pequena para ser desprezada, um termo deve ser adicionado à Equação (2.13), resultando em:<sup>35</sup>

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - i \frac{\sigma'}{\omega} . \quad (2.17)$$

Neste caso, o campo elétrico age no sólido não somente pela reorientação dipolar, mas também pelo deslocamento dos portadores de carga, ganhando importância o grau de localização destes portadores. Uma consequência disso é que, em materiais heterogêneos, a presença de condução elétrica pode levar ao acúmulo de cargas em interfaces resistivas (especialmente em baixas frequências), implicando em polarização de cargas espaciais ou *polarização interfacial* (Figura 2.1 e 2.2), também conhecida como polarização de *Maxwell-Wagner*.<sup>14,34-36</sup> Trata-se de um processo de polarização importante na caracterização e interpretação da resposta dielétrica, especialmente em eletrocerâmicas, como será visto com mais detalhe na sequência deste trabalho.

Muitos destes processos de relaxação e condução podem ser estudados por espectroscopia de impedância, particularmente conveniente para materiais cerâmicos, como descrito na próxima seção.

## 2.2 Espectroscopia de impedância

Quando uma tensão alternada é aplicada a um circuito elétrico, contendo não apenas elementos resistivos, mas também capacitivos e/ou indutivos, a noção de “resistência” como um parâmetro que usualmente se atribui a resistores precisa ser ampliada, pois os capacitores e indutores também oferecem resistência à passagem da corrente elétrica alternada. Tais resistências são denominadas *resistências reativas* ou *reatâncias*. A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como *impedância*. Deste modo, a impedância é um conceito mais geral que a resistência elétrica.<sup>34</sup>

A espectroscopia de impedância (EI), baseia-se em medir a impedância ( $Z^*$ ) em uma ampla faixa de frequências e, inicialmente, foi aplicada principalmente em sistemas eletroquímicos em solução. Entretanto, nas últimas décadas sua aplicação a sólidos tem sido amplamente utilizada.<sup>34,36</sup> Por exemplo, esta técnica é bastante poderosa na caracterização das propriedades elétricas de materiais cerâmicos, pois é utilizada para correlacionar tais propriedades (elétricas) com as características microestruturais.<sup>1</sup>

A medida consiste basicamente em colocar o material em estudo entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. Quando o estímulo aplicado é um potencial alternado do tipo:

$$V^*(t) = V_0 e^{i\omega t} , \quad (2.18)$$

a resposta à excitação é uma corrente elétrica, também alternada, da seguinte forma:

$$I^*(t) = I_0 e^{i(\omega t + \varphi)} , \quad (2.19)$$

em que  $\varphi$  é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. Define-se então a impedância, através da generalização da lei de Ohm, como a razão:<sup>34</sup>

$$Z^* = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} , \quad (2.20)$$

o asterisco indicando que as grandezas em questão são números complexos. Experimentalmente, obter a resposta elétrica no domínio temporal pode ser muito complicado. Este problema é superado utilizando-se o domínio de frequências, sendo que uma equivalência entre estes dois domínios é obtida por meio da transformada de Fourier.<sup>36</sup>

A impedância tem unidade de resistência e, deste modo, obedece as mesmas regras de associação de resistores na presença de mais de um elemento. Porém, por levar em consideração a diferença de fase entre tensão aplicada e a corrente, a impedância é um conceito mais geral que resistência.

Em princípio, os dados experimentais medidos podem ser analisados em termos de quatro formalismos distintos: a impedância  $Z^*$ , o módulo elétrico  $M^*$ , a admitância  $Y^*$  e a permissividade  $\varepsilon^*$ , sendo que cada um deles evidencia diferentes aspectos elétricos do material. Estes formalismos estão relacionados através das expressões apresentadas na Tabela 2.1.<sup>34</sup>

Tabela 2.1 - Relação entre os formalismos derivados da impedância.

	$M^*$	$Z^*$	$Y^*$	$\varepsilon^*$
$M^*$	$M^*$	$\mu Z^*$	$\mu Y^{*-1}$	$\varepsilon^{*-1}$
$Z^*$	$\mu^{-1} M^*$	$Z^*$	$Y^{*-1}$	$\mu^{-1} \varepsilon^{*-1}$
$Y^*$	$\mu M^{*-1}$	$Z^{*-1}$	$Y^*$	$\mu \varepsilon^*$
$\varepsilon^*$	$M^{*-1}$	$\mu^{-1} Z^{*-1}$	$\mu^{-1} Y^*$	$\varepsilon^*$

$\mu \equiv i\omega C_0$ , em que  $C_0$  é a capacitância da célula de medida vazia.

Fonte: BARSOUKOV; MACDONALD.<sup>34</sup>

No ajuste dos dados experimentais, utiliza-se algum modelo de circuitos equivalentes, geralmente consistindo de uma combinação de resistores ( $R$ ) e capacitores ( $C$ ), uma vez que em materiais dielétricos comuns (no intervalo típico de frequências utilizado) os termos indutivos

podem ser desprezados. Um simples e importante modelo é o constituído por um resistor e um capacitor ligados em paralelo, cuja impedância total ( $Z_{RC}^*$ ) é dada por:<sup>3</sup>

$$\frac{1}{Z_{RC}^*} = \frac{1}{Z_R^*} + \frac{1}{Z_C^*} \quad (2.21)$$

Considerando a aplicação de uma tensão na forma da Equação (2.18), temos que  $Z_R^* = R$  e  $Z_C^* = (i\omega C)^{-1}$ , que aplicadas à Equação 2.21 torna-a:

$$Z_{RC}^* = \frac{R}{1 + i\omega\tau} = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} - i \frac{R\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2.22)$$

em que o parâmetro  $\tau = RC$  é o tempo de relaxação do circuito. Representando  $Z_{RC}^*$  em função de suas componentes, real e imaginária, e eliminando  $\omega$  da Equação (2.22) tem-se que:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (2.23)$$

Esta é a equação de uma circunferência centrada em  $(R/2, 0)$ , que passa pela origem e tem raio  $R/2$ . Deste modo, a representação das componentes da impedância de um elemento  $RC$ -paralelo no plano complexo (conhecido como diagrama Cole-Cole) fornece um arco semicircular, cujo diâmetro equivale ao valor da resistência  $R$ , como representado na Figura 2.5. Esta é a resposta elétrica típica observada em monocristais e vidros, por exemplo, com o semicírculo descentralizado, pois geralmente há uma distribuição de tempos de relaxação.<sup>1,34</sup>

Neste semicírculo, cada ponto corresponde a um valor de frequência e no ponto máximo, que corresponde à frequência de relaxação  $\omega_0$ , tem-se que:

$$Z' = Z'' = \frac{R}{2} \quad (2.24)$$

Combinando (2.22) com (2.24), chega-se a:

$$\omega_0\tau = 1 \quad (2.25)$$

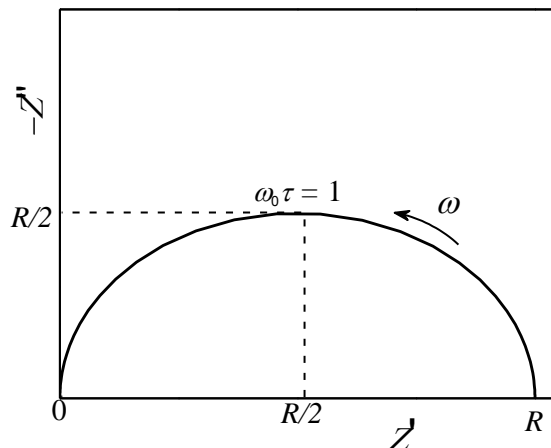


Figura 2.5 - Espectro de impedância no plano complexo para um circuito  $RC$  associado em paralelo. Fonte: Elaborada pela autora.

Já em se tratando de eletrocerâmicas, em geral, a resposta dielétrica revela-se mais complexa, como será explicado na sequência. Para este tipo de material, um modelo bastante utilizado para representar o comportamento elétrico é o *brick-layer*, no qual a microestrutura de um corpo cerâmico é aproximada a um conjunto de grãos cúbicos separados por contornos de grãos planos, como representado na Figura 2.6a. Neste modelo os grãos possuem lado de tamanho  $D$  e contornos de espessura  $d$ , em que  $D \gg d$ . Assume-se que há que não há curvatura do caminho da corrente nos cantos dos grãos. Deste modo, para um campo elétrico aplicado na direção vertical, dependendo da magnitude das condutividades elétricas dos grãos ( $\sigma_g$ ) e dos contornos de grãos ( $\sigma_{cg}$ ), há dois caminhos possíveis para a corrente, como esquematizado na Figura 2.6b, sendo que normalmente um dos dois caminhos é dominante.<sup>34,39</sup>

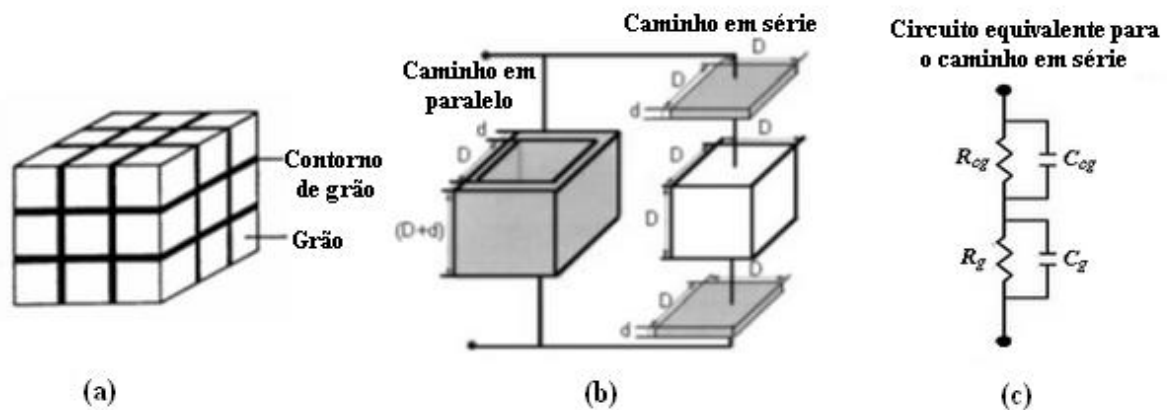


Figura 2.6 - (a) Representação de uma cerâmica pelo modelo *brick-layer*; (b) Possíveis caminhos para condução da corrente elétrica; (c) Circuito equivalente no caso do caminho em série.

Fonte: Adaptada de BARSOUKOV; MACDONALD,<sup>34</sup> HWANG; MCLACHLAN; MASON.<sup>39</sup>

Caso (i)  $\sigma_g \ll \sigma_{cg}$ . Quando os contornos são muito mais condutivos que os grãos, a condução é predominantemente ao longo dos contornos de grãos paralelos ao campo elétrico (caminho em paralelo na Figura 2.6b); Neste caso o modelo *brick-layer* é equivalente a um modelo de dois elementos *RC*-paralelo associados em paralelo. Uma amostra cerâmica com este tipo de condução apresenta um único arco no espectro de impedância, revelando pouco sobre sua microestrutura.<sup>34</sup>

Caso (ii)  $\sigma_g \gg \sigma_{cg}$ . Se a condutividade do contorno de grão é muito menor que a do interior dos grãos, fato que geralmente acontece em eletrocerâmicas, então o transporte é dominado pelo caminho em série, indicado na Figura 2.6b (ao longo dos grãos e atravessando os contornos perpendiculares ao campo). O resultado é um circuito consistindo de dois elementos *RC*-paralelo associados em série, um para os grãos e outro para os contornos (circuito equivalente mostrado na Figura 2.6c). Como foi visto, o tempo de relaxação de cada elemento

$RC$ -paralelo é dado por  $\tau = RC$  e a frequência de relaxação  $\omega_0 = 1/RC$  [Equação (2.25)], de modo que, no domínio de frequências, os elementos  $RC$  podem ser separáveis. Um exemplo de uma simulação deste circuito é dado na Figura 2.7 (os valores de  $R$  e  $C$  utilizados para a simulação são apresentados na legenda). Cada elemento  $RC$ -paralelo gera um semicírculo no diagrama complexo, deste modo, a resposta típica do espectro de impedância de eletrocerâmicas apresenta dois semicírculos, como ilustrado na Figura 2.7a: um relacionado à região intragranular (grãos) e o outro à região intergranular (contornos de grão). De uma maneira geral, o arco correspondente aos contornos de grão aparece em um intervalo de frequências mais baixas, enquanto que a contribuição intragranular é observada na região de frequências mais altas.

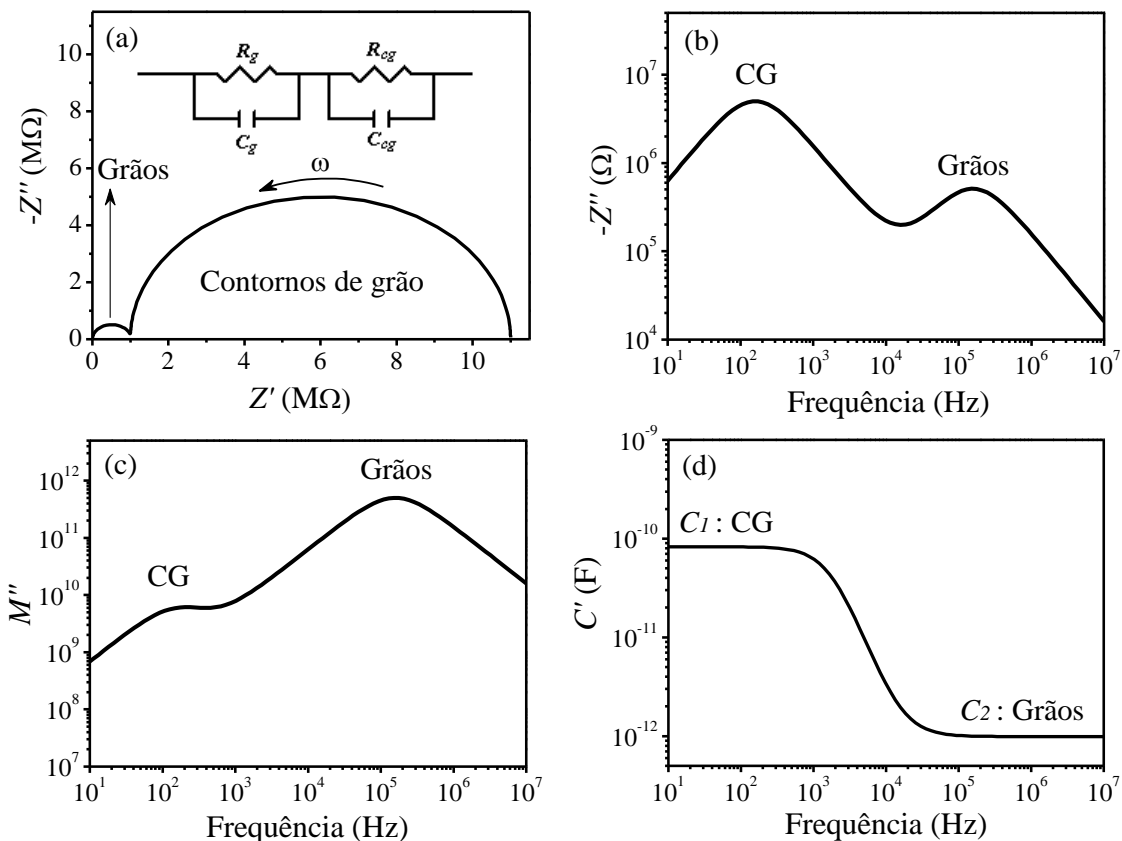


Figura 2.7 - Dados de impedância simulados para dois elementos  $RC$ -paralelo conectados em série. Estes dados são apresentados em diferentes formalismos: (a)  $Z''$  vs  $Z'$ ; (b)  $Z''$  vs  $f$ ; (c)  $M''$  vs  $f$ ; e (d)  $C'$  vs  $f$ . As simulações foram realizadas com  $R_{cg} = 10 \text{ M}\Omega$ ,  $R_g = 1 \text{ M}\Omega$ ,  $C_{cg} = 10^{-10} \text{ F}$  e  $C_g = 10^{-12} \text{ F}$ .

Fonte: Elaborada pela autora.

No gráfico de  $Z''$  versus frequência ( $f$ ), apresentado na Figura 2.7b, observam-se dois picos de relaxação, cada um com intensidade proporcional à resistência de uma microrregião (grãos e contornos de grão). Já em  $M''$  versus  $f$  (Figura 2.7c) é possível verificar também dois picos de relaxação, mas agora com peso inversamente proporcional à capacitância da microrregião a que está associado. Em geral, os dois picos em  $Z''$  e  $M''$  podem não estar bem



evidentes e, neste caso, o gráfico de  $Z''$  resalta o componente com maior resistência (geralmente os contornos de grão em cerâmicas), enquanto que o de  $M''$  destaca o pico de relaxação com menor  $C$  (grãos). Deste modo, dependendo do caso, pode ser importante analisar os dados de impedância em diferentes formalismos.

Analisando o formalismo da capacitância  $C'$ , alternativamente  $\varepsilon'$ , em função da frequência (Figura 2.7d), observa-se dois platôs,  $C_1$  e  $C_2$ , que correspondem aproximadamente às capacitâncias dos contornos de grão ( $C_{cg}$ ) e dos grãos ( $C_g$ ), respectivamente. Na verdade, o valor de  $C_1$  envolve todos os resistores e capacitores, enquanto que  $C_2$  contém contribuição da capacitância dos contornos de grão. As expressões exatas para  $C_1$  e  $C_2$  são:<sup>40</sup>

$$C_1 = \frac{R_{cg}^2 C_{cg} + R_g^2 C_g}{(R_{cg} + R_g)^2}, \quad (2.26)$$

$$C_2 = \frac{C_{cg} C_g}{C_{cg} + C_g}. \quad (2.27)$$

Quando  $R_{cg} \gg R_g$  e  $C_{cg} \gg C_g$ ,  $C_1$  e  $C_2$  são uma excelente aproximação para  $C_{cg}$  e  $C_g$ , respectivamente. Vale ressaltar que o modelo de Maxwell-Wagner para polarização interfacial, em meios elétricos heterogêneos, é formalmente idêntico ao circuito de dois elementos  $RC$ -paralelo conectados em série.<sup>34</sup>

Usualmente é possível quantificar os valores individuais de  $R$  e  $C$  e associá-los às diferentes microrregiões da amostra. Esta associação é feita com base na magnitude das capacitâncias, cujos valores típicos para cada tipo de contribuição são apresentados na Tabela 2.2. Para um capacitor de placas paralelas a capacitância é dada pela Equação (2.6), considerando por exemplo um material com fator geométrico unitário, ou seja  $A/l = 1$  cm e uma permissividade de  $\sim 10$  (valor típico para muitos dielétricos), uma capacitância de  $\sim 10^{-12}$  F é esperada. Este é um valor típico de capacitância para a resposta do volume (grãos) de uma cerâmica. Já os valores de capacitância dos contornos de grãos estão na faixa de  $10^{-11}$  a  $10^{-8}$  F, sendo da ordem de  $10^{-9}$  os mais comumente obtidos para cerâmicas altamente sinterizadas.<sup>1</sup>

Tabela 2.2 - Ordem de grandeza da capacitância e possível interpretação associada.

Capacitância (F)	Fenômeno Responsável
$10^{-12}$	Grãos
$10^{-11}$	Fase secundária ou minoritária
$10^{-11} - 10^{-8*}$	Contornos de grão
$10^{-10} - 10^{-9}$	Grãos ferroelétricos
$10^{-9} - 10^{-7}$	Camada superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface eletrodo-amostra
$10^{-4}$	Reações eletroquímicas

\* Os valores mais comumente obtidos são da ordem de  $10^{-9}$  para cerâmicas bem sinterizadas.  
Fonte: IRVINE; SINCLAIR; WEST.<sup>1</sup>

Na prática, os dados experimentais de EI normalmente não são modelados por elementos  $RC$  ideais, porque os sistemas reais não apresentam espectros de impedância com semicírculos perfeitos: normalmente os arcos são descentralizados, de modo que o centro é deslocado abaixo do eixo das abscissas semelhante ao que acontece com a permissividade. Este deslocamento ocorre, pois na verdade há uma distribuição dos tempos de relaxação no meio dielétrico, como foi descrito na Seção 2.1.2. Desta forma, o tempo de relaxação experimentalmente medido (associado à frequência de relaxação,  $\omega_0 = 1/\tau$ , nos picos de  $Z''$  e  $M''$ , por exemplo) é um valor médio. Este desvio do modelo ideal pode ser levado em conta pela substituição do capacitor ideal por um elemento de fase constante (CPE, do inglês *constant phase element*), que tem a dependência da impedância com a frequência descrita empiricamente pela expressão  $Z_{CPE}^* = [A(i\omega)^\Psi]^{-1}$ , em que  $A$  e  $\Psi$  são parâmetros independentes da frequência. Além disso,  $\Psi \equiv 1 - \alpha$  para o modelo de Cole e Cole e está relacionado com a largura da função distribuição dos tempos de relaxação em torno do valor médio, assumindo valores entre zero e um.<sup>34,36</sup> Note que para  $\Psi = 1$  o CPE descreve um capacitor ideal com  $A \equiv C$ .

A partir dos valores de resistência  $R$ , obtidos nos ajustes dos dados experimentais, é possível calcular a resistividade elétrica  $\rho = R l/A$ ; em que  $l$  é a espessura da amostra e  $A$  a área do eletrodo. Esta grandeza é independente das dimensões da amostra, sendo importante para efeito de comparação entre diferentes materiais. Além disso, verifica-se geralmente em sistemas cristalinos que  $R$  e, portanto,  $\rho$  são termicamente ativadas e obedecem à lei de Arrhenius:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.28)$$

em que  $E_a$  é a energia de ativação do processo de condução,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta (em Kelvin) e  $\rho_0$  é o fator pré-exponencial. Desta forma, chega-se aos valores de energia de ativação dos processos condutivos através do coeficiente angular do diagrama de  $\ln(\rho)$  em função de  $1/T$ .<sup>34,36</sup>

### 2.3 Materiais da família $ACu_3Ti_4O_{12}$ – Estado da arte

Os primeiros trabalhos relacionados aos materiais da família  $ACu_3Ti_4O_{12}$  datam de 1967 e tratam da estrutura cristalina destes materiais. Bochu et al.<sup>41</sup> reportaram mais detalhada e precisamente as análises estruturais nestes compostos em 1979. Porém, o interesse científico e tecnológico nestes materiais cresceu muito a partir dos anos 2000, depois da descoberta por Subramanian et al.<sup>5</sup> da constante dielétrica gigante (CDG) em óxidos desta família. Nos anos seguintes, diversos trabalhos reportaram altíssimos valores de  $\epsilon'$ , especialmente para o CCTO,

material mais estudado desta família, chegando a  $10^5$  quando medida em 1 kHz e à temperatura ambiente.<sup>8</sup> Alguns modelos propostos para explicar a origem deste fenômeno de CDG são apresentados na Seção 2.3.2.

### 2.3.1 Estrutura cristalina $ACu_3Ti_4O_{12}$ versus resposta dielétrica

Materiais do tipo  $ACu_3Ti_4O_{12}$ , ou alternativamente  $(A_{1/4}Cu_{3/4})TiO_3$ , fazem parte da família de compostos com estrutura *perovskita*, fórmula geral  $ABO_3$ , com a particularidade de que nestes materiais os íons A e  $Cu^{2+}$  compartilham o sítio A da estrutura e, diferente da *perovskita* ideal (cuja estrutura cristalina é cúbica simples), estes materiais possuem estrutura cúbica de corpo centrado com grupo espacial  $Im\bar{3}$ .<sup>5,42</sup> A célula unitária da estrutura cristalina do CCTO é representada na Figura 2.8a. Nela, o octaedro ( $TiO_6$ ) possui uma leve inclinação para formar um arranjo quadrado planar em torno do  $Cu^{2+}$  devido ao efeito *Jahn-Teller*.<sup>42</sup> Este material não possui nenhuma transição de fase estrutural desde  $-238$  °C até  $1000$  °C.<sup>5,42</sup> Já a Figura 2.8b apresenta uma subestrutura do CCTO correspondente a  $1/8$  de sua célula unitária, na qual é possível fazer uma analogia à clássica estrutura *perovskita*, porém há uma inclinação do octaedro de  $TiO_6$  dentro da estrutura cúbica e o compartilhamento dos vértices do cubo por Ca e Cu.

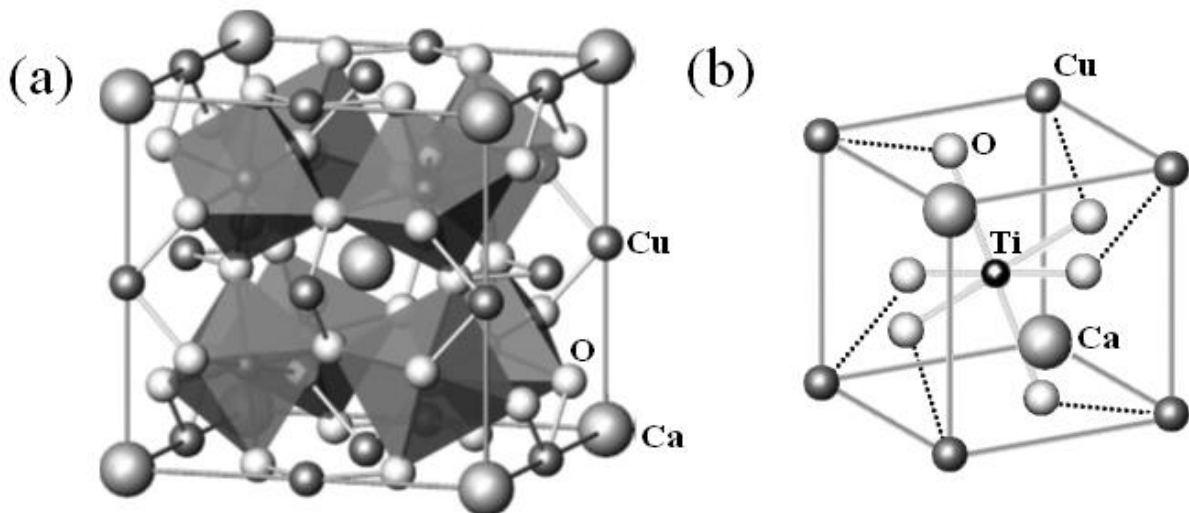


Figura 2.8 - (a) Representação da célula unitária do CCTO, na qual é mostrado o octaedro  $TiO_6$ , em que o Ti está no centro; os íons de Cu estão na metade das arestas e os íons de Ca nos vértices do cubo. (b) Subestrutura correspondentes a  $1/8$  da célula unitária, na qual é possível observar a clássica estrutura *perovskita* ( $ABO_3$ ) com átomos de Ca ou Cu ocupando o sítio A e átomos de Ti ocupando o sítio B.

Fonte: Adaptada de SUBRAMANIAN, et al..<sup>5</sup>

Altos valores de permissividade ( $> 10^3$ ) são típicos de materiais ferroelétricos; este é o caso do  $\text{BaTiO}_3$  com estrutura *perovskita*, por exemplo. Os ferroelétricos apresentam momentos de dipolo permanentes, que são altamente orientáveis, abaixo de uma temperatura característica, conhecida como temperatura de Curie ( $T_c$ ).<sup>2-3</sup> Deste modo, ao resfriar o  $\text{BaTiO}_3$ , por exemplo, o material sofre uma transição de fase de um estado paraelétrico para um estado ferroelétrico, que é acompanhada de uma transição de fase estrutural da simetria cúbica (estado apolar) para a tetragonal (estado polar, ferroelétrico). A conclusão mais importante que se pode então extrair dos estudos estruturais realizados no CCTO é que o fenômeno de CDG não está relacionado com uma transição de fase do tipo paraelétrica-ferroelétrica nestes matérias.

### 2.3.2 Origem da constante dielétrica gigante (CDG)

A constante dielétrica gigante (CDG), que compostos do tipo  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  apresentam, levou (e tem levado) vários pesquisadores a especular sobre os possíveis mecanismos que podem explicar sua origem. As muitas hipóteses apresentadas relacionam este fenômeno tanto a efeitos intrínsecos quanto a efeitos extrínsecos e são apresentadas a seguir. Vale ressaltar que ao se referir à efeitos intrínsecos, trata-se daqueles relacionados à estrutura cristalina do material (efeito originado nos grãos, no caso de cerâmicas), e efeitos extrínsecos àqueles que não estão relacionados a esta estrutura (originados nas regiões interfaciais).

#### 2.3.2.1 Efeitos intrínsecos

A interpretação da CDG com base no ponto de vista intrínseco à estrutura cristalina foi introduzida principalmente pelo fato de o monocristal de CCTO mostrar tal resposta dielétrica.

Homes et al.<sup>8</sup> relataram que a constante dielétrica em *monocristais* de CCTO era da ordem de  $10^5$  (medida na região de kHz) e praticamente independente da temperatura em um amplo intervalo; porém, sob resfriamento abaixo de  $-173\text{ }^\circ\text{C}$ , seu valor decrescia drasticamente para um valor de  $\sim 100$ . Este decréscimo foi acompanhado por um pico largo na  $\text{tg}\delta$  e a temperatura em que este pico surgia dependia fortemente da frequência. Eles sugeriram que a alta constante dielétrica era originada por mecanismos incomuns de polarização facilitados pela estrutura do CCTO e que a transição para um estado de baixa permissividade era causada pelo “congelamento” de momentos de dipolos, os quais consideraram estar associados aos íons de  $\text{Ti}^{4+}$ . Ramirez et al.<sup>7</sup> reportaram resultados similares, envolvendo uma redução significativa da constante dielétrica do material abaixo de  $-173\text{ }^\circ\text{C}$ , mas neste caso para *cerâmicas* de CCTO.

Um pico na perda dielétrica associado de alguma forma à redução na constante dielétrica também foi observado. Os autores sugeriam então possíveis mecanismos de relaxação. Segundo Adams et al.,<sup>43</sup> tais explicações não seriam consistentes com as informações cristalográficas, que não mostram evidências de transição de fase estrutural ou deslocamentos significativos dos íons de  $Ti^{4+}$  do centro de simetria dentro dos sítios dos octaedros.

Apesar da sugestão de modelos intrínsecos introduzida na literatura, vários autores têm apresentado argumentos que apontam para a contribuição de efeitos extrínsecos à CDG. Baseados em cálculos de primeiros princípios, He et al.<sup>9</sup> relataram que não havia nenhuma evidência de contribuição intrínseca da rede cristalina que justificasse a ocorrência do fenômeno de CDG. Um estudo subsequente sobre a resposta dielétrica da rede tanto do  $CdCu_3Ti_4O_{12}$  quanto do  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  reforçaram seus resultados matemáticos, sugerindo fortemente a ideia de se considerar um modelo extrínseco.<sup>10</sup> Além disso, cálculos utilizando a equação de Clausius-Mossotti demonstram que a permissividade  $\epsilon'$  esperada para este material seria de apenas  $\sim 48$ .<sup>44</sup> Deste modo, o mecanismo que faz surgir a CDG, mesmo em monocristais, deve ter origem extrínseca à estrutura cristalina. De fato, diversos outros trabalhos contradizem a ideia de efeitos intrínsecos para explicar a CDG no CCTO, como será apresentado a seguir.

### 2.3.2.2 Efeitos extrínsecos

Há vários trabalhos que relacionam a CDG nos materiais da família ACTO a efeitos extrínsecos. Dentre estes efeitos estão incluídos, no caso de monocristais: os contornos de macla (*twin boundaries*);<sup>5</sup> a polarização entre a interface eletrodo-cristal;<sup>45</sup> e, mais recentemente, a existência de barreiras de potencial internas, que devem surgir devido à presença de interfaces  $CaTiO_3$ -CCTO dentro dos monocristais.<sup>46</sup> Já em se tratando de cerâmicas, estes efeitos estão basicamente relacionados aos contornos de grão e/ou interfaces eletrodo-material, como detalhado a seguir.

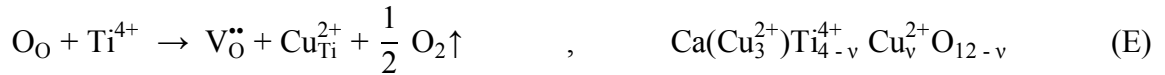
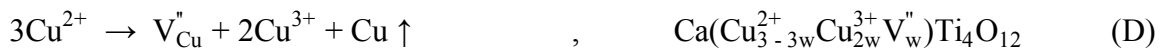
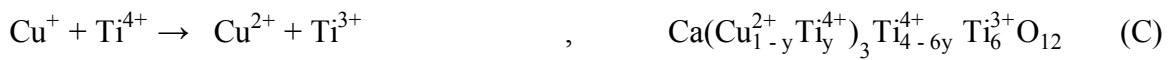
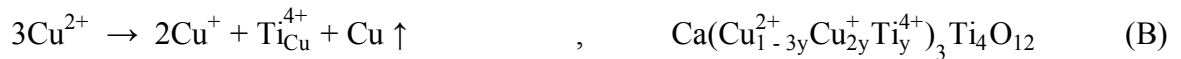
Usando espectroscopia de impedância, Sinclair et al.<sup>12</sup> relataram em 2002 que as cerâmicas de CCTO são eletricamente heterogêneas, consistindo de grãos semicondutores e contornos de grão isolantes. Medidas em várias temperaturas foram realizadas e as energias de ativação estimadas para a condução associada aos grãos e aos contornos de grão foram, respectivamente, 0,08 eV e 0,60 eV. De acordo com este estudo, longe de ser uma propriedade intrínseca, a CDG estaria associada a um modelo do tipo IBLC (do inglês, *internal barrier layer capacitor*), em razão da existência, nas cerâmicas, de uma junção entre grãos semicondutores e contornos de grão isolantes. Neste modelo, as propriedades dielétricas à temperatura ambiente

são moduladas pelos contornos de grão, muito mais resistivos que os grãos e, deste modo, a microestrutura da cerâmica obedece um modelo de associação em série.<sup>47</sup>

Em 2004, Lunkenheimer et al.<sup>48</sup> afirmaram que a alta polarizabilidade do CCTO estaria associada a efeitos de polarização nas interfaces eletrodo-material, devido à presença de contatos não-ôhmicos. Um contato não-ôhmico é aquele que não segue a lei de Ohm devido à incompatibilidade do valor do nível de Fermi na interface entre dois materiais com diferentes composições, levando à formação de uma barreira *Schottky* nesta interface. Isto limita a mobilidade de cargas na junção dos dois materiais, dando origem a um alto valor de permissividade. Os autores realizaram estudos usando eletrodos de bronze, Au e Ag e também utilizando cerâmicas de diferentes espessuras (0,69 mm e 0,24 mm) e concluíram que as mudanças na permissividade observadas abaixo de ~ 1 MHz, em ambos os casos são atribuídas a efeitos *polarização interfacial* na interface eletrodo-material. Eles também descartaram a possibilidade da CDG ser originada por um mecanismo IBLC, considerando que as propriedades deveriam ser independentes da espessura da amostra. Em seguida, em 2006, Adams et al.<sup>43</sup> refutaram esta hipótese levantada por Lunkenheimer et al.<sup>48</sup> sobre a influência da espessura da amostra e afirmaram que, embora provavelmente válida para cerâmicas com grãos pequenos, pode não ser para cerâmicas com grãos grandes; Lunkenheimer et al.<sup>48</sup> não reportaram qualquer detalhe sobre a microestrutura das cerâmicas. Adams et al.<sup>43</sup> analisaram a influência do tipo do eletrodo, da espessura das cerâmicas e do tamanho médio dos grãos para cerâmicas com grãos pequenos (~ 3-5  $\mu\text{m}$ ) e com crescimento anômalo de grãos (grãos maiores entre 100  $\mu\text{m}$  e 300  $\mu\text{m}$  e “ilhas” de grãos menores). Os autores concluíram que a resposta da impedância é praticamente independente da função trabalho do material do eletrodo, mas observaram uma significativa dependência com a microestrutura da cerâmica. Nas cerâmicas com grãos maiores, os valores da resistência e capacitância dos contornos de grão apresentaram forte variação com a espessura das cerâmicas e com a tensão em modo contínuo (*dc*) aplicada. Entretanto, tais efeitos não foram observados nas cerâmicas com grãos menores. Finalmente, os autores concluíram que estes resultados são consistentes com a formação de barreiras do tipo *Schottky* nos contornos de grão, reforçando a validade do mecanismo IBLC para o comportamento elétrico nas cerâmicas de CCTO. Chung et al.,<sup>6</sup> mais recentemente, confirmaram a presença de uma barreira de potencial nos contornos de grão em cerâmicas de CCTO por meio de medidas de corrente-voltagem (I-V), utilizando microcontatos. As características I-V foram medidas tanto através de um contorno de grão individual quanto dentro de um único grão. Estas medidas demonstraram que as características I-V medidas através

dos contornos de grãos eram altamente não-lineares, consistente com a presença de uma barreira eletrostática nesta microrregião, apesar de os grãos obedecerem à lei de Ohm.

Deste modo, atualmente é amplamente aceito que este modelo IBLC é o principal responsável pela observação de CDG à temperatura ambiente em eletrocerâmicas de CCTO. A diferença entre as energias de ativação reportadas em vários trabalhos na literatura para a condução elétrica dos contornos de grão ( $E_{cg} = 0,5-0,8$  eV) e para os grãos ( $E_g = 0,01-0,1$  eV) é grande, sendo um forte indicador de que diferentes mecanismos de transporte devem existir nestas microrregiões e, conseqüentemente, diferenças na química de defeitos para causar estas variações.<sup>12-13,49</sup> Porém, o que causa a baixa condutividade dos grãos no CCTO é um fato ainda não totalmente compreendido. Os principais modelos de defeitos puntiformes propostos para explicar tal fato são apresentados abaixo:<sup>44,50-52</sup> À esquerda são descritos os possíveis mecanismos e à direita as soluções sólidas associados a estes modelos, em que os parênteses representam o sítio do Cu



O mecanismo (A) representa a perda de oxigênio compensada pela redução do Ti. Este é um modelo plausível para explicar a origem da semicondutividade dos grãos em cerâmicas de CCTO, baseado na comparação com outros titanatos do tipo *perovskita*.<sup>53</sup> Basicamente, uma pequena quantidade de oxigênio é perdida da estrutura do CCTO durante o processamento em ar, com subsequente compensação das vacâncias de oxigênio pela introdução de elétrons na banda 3d do Ti. Em (B) é apresentado o mecanismo associado à perda de Cu, cuja compensação é dada pela redução parcial dos íons  $Cu^{2+}$  em  $Cu^+$  e ocupação parcial dos sítios de Cu por  $Ti^{4+}$ . Esta redução ocorre provavelmente em elevadas temperaturas e é assumida ser completamente reversível sob resfriamento (a deficiência de Cu persiste) por meio da reoxidação do  $Cu^+$  em  $Cu^{2+}$ . Esta reoxidação é compensada pela redução parcial do  $Ti^{4+}$  em  $Ti^{3+}$ , em outras palavras, ocorre uma reação redox, que é representada em (C).<sup>50,51</sup> O mecanismo descrito em (D) é a perda de Cu devido à sua segregação ou volatilização, cuja compensação é via oxidação do  $Cu^{2+}$  em  $Cu^{3+}$ . Finalmente, o processo (E) corresponde a um excesso de Cu, cuja compensação é dada pela ocupação de  $Cu^{2+}$  no sítio do Ti e conseqüente formação de vacâncias de oxigênio.

Alternativamente, a compensação no modelo (E) poderia ocorrer pela oxidação do  $\text{Cu}^{2+}$  em  $\text{Cu}^{3+}$  e uma quantidade menor de vacâncias de oxigênio seriam formadas.<sup>44</sup>

Os modelos apresentados em (A), (B) e (C) são reforçados pela observação de semicondutividade do tipo n.<sup>51</sup> Além disso, os processos representados em (B) e (C) são consistentes com a detecção de  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Ti}^{3+}$  por meio de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (EFX).<sup>52</sup> Já o modelo representado em (D) é corroborado pela observação de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{3+}$  em estudos de EFX, além da determinação de uma condutividade do tipo p.<sup>54</sup> O mecanismo descrito em (E) pode ser aplicável nas regiões de contorno de grão ricas em cobre.<sup>44</sup>

No início acreditava-se que o CCTO era um material peculiar dentro da família ACTO. Porém, atualmente é aceito que todos eles compartilham do mesmo mecanismo IBLC, pois constantes dielétricas extremamente altas têm sido medidas para diferentes materiais desta família.<sup>55-57</sup>

## 2.4 Sinterização de materiais

A *sinterização* é uma das etapas mais importantes na produção de materiais cerâmicos e pode ser brevemente descrita como o processo pelo qual um compacto de um pó, cristalino ou não, é ativado termicamente para formar um sólido único com alta resistência mecânica.<sup>58</sup> Na grande maioria dos casos a sinterização é acompanhada pela densificação do material, na qual as partículas difundem para eliminar poros.<sup>59</sup> Esta técnica é amplamente conhecida e vem sendo utilizada desde os primórdios da civilização. Acredita-se que os primeiros produtos sinterizados tenham sido tijolos aquecidos para aumentar sua resistência. Também há relatos da utilização desse processo pelos Incas para a sinterização de joias de ouro e platina e pelos egípcios para a sinterização de metais e cerâmicas por volta do ano 3000 a.c..<sup>60</sup>

Sabe-se que a força motriz para a sinterização é a redução da energia livre superficial. Este excesso de energia livre existe no pó compacto devido à grande área superficial e também porque a superfície das partículas é uma região de alta concentração de defeitos em relação ao interior. Termodinamicamente, a mudança na energia livre pode ser escrita como:<sup>59</sup>

$$\delta G = \delta \int \gamma_{SG} dA_{SG} + \delta \int \gamma_{SS} dA_{SS} , \quad (2.29)$$

em que  $\delta G$  é a mudança na energia livre do sistema,  $\gamma_{SG}$  é a energia por unidade de área da interface sólido-gás e  $\gamma_{SS}$  é a energia por unidade de área da interface sólido-sólido. A redução da energia total pode ocorrer de duas formas:



- ✓ *Crescimento de grão ou partícula* - redução da área superficial total e interfaces pelo aumento do tamanho médio dos grãos ou partículas;
- ✓ *Densificação* - substituição das interfaces sólido-gás por interfaces sólido-sólido, que são menos energéticas.

Estes efeitos competem entre si, uma vez que ambos reduzem a energia livre superficial<sup>59,61</sup> e, deste modo, a sinterização resulta quase sempre da combinação de crescimento de grãos e densificação, como esquematizado na Figura 2.9.

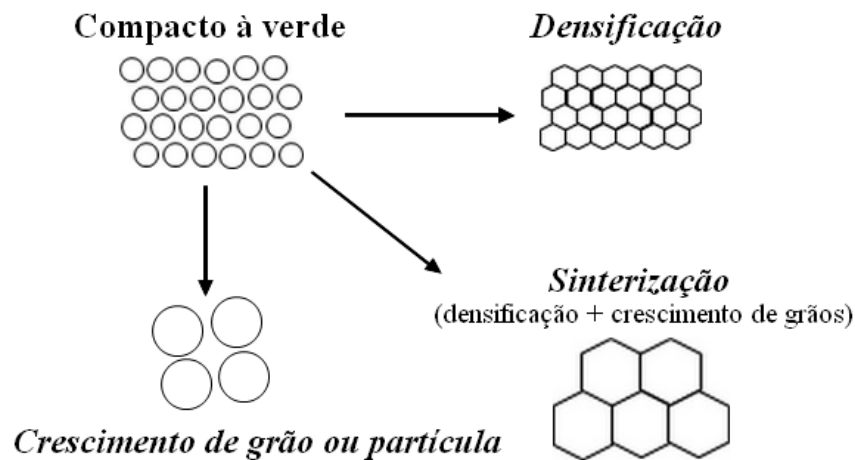


Figura 2.9 - Ilustração do processo de sinterização envolvendo tanto densificação quanto crescimento de grãos.  
Fonte: Adaptada de KANG.<sup>62</sup>

Durante a sinterização a porosidade no compacto é removida e, para isto, matéria deve ser deslocada para preencher os espaços vazios (poros). É justamente o modo como esta matéria é deslocada que indica o tipo de sinterização. Existem basicamente dois tipos:

- ✓ *Sinterização via fase líquida* – um dos constituintes funde durante o processamento;
- ✓ *Sinterização por estado sólido* – a sinterização ocorre na ausência de uma fase líquida.

Embora ambas atuem no sentido de densificar o material cerâmico, os mecanismos que produzem tal densificação são distintos. A sinterização via fase líquida é muito importante do ponto de vista tecnológico, pois é mais rápida que a sinterização por estado sólido. Isto porque a presença do líquido reduz a fricção entre as partículas e introduz forças capilares. O transporte de matéria ocorre através do líquido (que precisa molhar o sólido), melhorando assim as taxas de densificação pela maior difusividade e menor viscosidade da fase líquida. Ela geralmente é dividida em três estágios: *i) Rearranjo* – caracterizado pela formação da fase líquida e rápida densificação devida à força capilar, a viscosidade do compacto aumenta e, conseqüentemente, as taxas de sinterização diminuem continuamente; *ii) Dissolução, transporte e reprecipitação* – Matéria é transportada dos grãos menores para grão maiores por difusão devido a um

gradiente de concentração, neste estágio há densificação e também crescimento de grãos; *iii) Estado sólido* – como o nome sugere, neste estágio a sinterização via fase líquida cessa e é controlada pela sinterização por estado sólido, fazendo com que as taxas de densificação reduzam significativamente.<sup>63</sup>

A sinterização de materiais policristalinos na ausência de fase líquida ocorre por meio de transporte de massa via difusão no estado sólido ao longo de caminhos que definem os *mecanismos de sinterização*. Em nível atômico, a força motriz atua devido às diferenças de curvaturas que existem na superfície das partículas, enquanto que a diferença nas concentrações de defeitos atuam no transporte de massa.<sup>59-62</sup> A matéria move-se de uma região para outra, podendo haver pelo menos seis mecanismos (caminhos) pelos quais o transporte de massa ocorre, como esquematizado na Figura 2.10 para um sistema de três partículas. O resultado é a obtenção dos dois cenários mencionados no início desta seção: crescimento de grão e/ou densificação, a depender dos mecanismos envolvidos, como descrito a seguir. (1) A difusão superficial, a difusão pela rede (a partir da superfície) e também o transporte de vapor levam matéria de uma superfície para o pescoço, causando seu crescimento, mas não há densificação. (2) Já na difusão pelo contorno de grão, difusão pela rede (a partir do contorno de grão) e fluxo plástico (mais comum na sinterização de metais) a matéria é removida dos contornos de grão e do interior dos grãos e depositada nos pescoços, juntando assim os centros das partículas e provocando densificação, além do crescimento dos pescoços.<sup>61</sup>

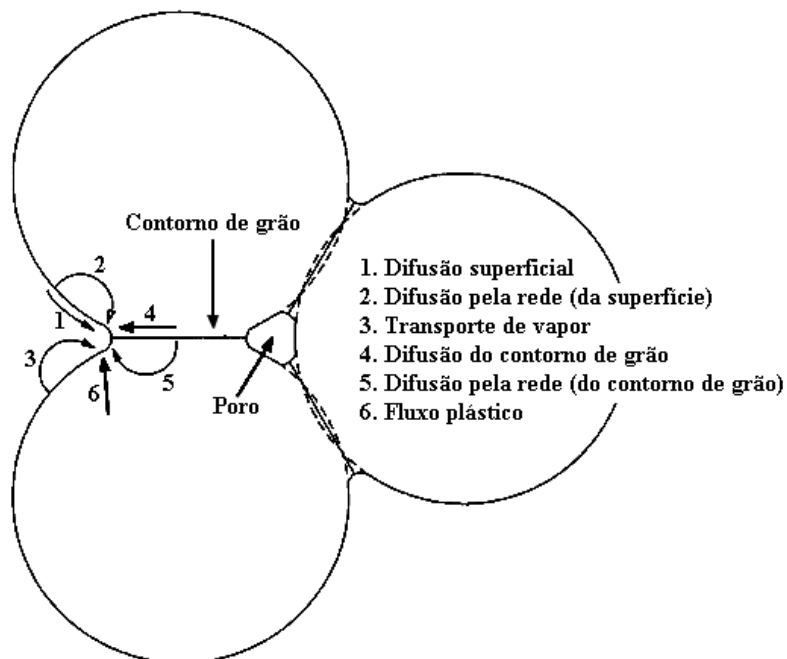


Figura 2.10 - Mecanismos para o transporte de matéria durante a sinterização. Todos levam ao crescimento dos pescoços, mas somente os mecanismos 4, 5 e 6 levam à densificação.

Fonte: Adaptada de RAHAMAN.<sup>61</sup>

Frequentemente o processo de sinterização por estado sólido também é subdividido em três estágios distintos, definidos de acordo com a morfologia dos grãos e dos poros. Em geral, estes estágios não são discretos e usualmente há uma considerável sobreposição entre dois estágios consecutivos. O *estágio inicial* é definido como a parte do processo onde ocorre a formação de pescoços entre as partículas que ainda permanecem distintas. No final deste estágio a área de contato terá aumentado por um fator de ~20%, com pouca densificação e pouco crescimento de grãos, havendo significativa redução na área livre superficial. O *estágio intermediário* é caracterizado por um canal contínuo de poros, que se contraem no decorrer do estágio, ocorrendo acentuada densificação. Já o *estágio final* é caracterizado pela eliminação de poros residuais e também pelo crescimento de grãos, com pouca densificação.<sup>59-60</sup>

Em geral, pode-se escrever a seguinte equação para a taxa de sinterização ( $\dot{\rho}$ ) de um material:<sup>26,64</sup>

$$\dot{\rho} = \frac{A f(\rho) e^{-Q/RT}}{T D^n}, \quad (2.30)$$

em que  $Q$  é a energia de ativação,  $f(\rho)$  é uma função da densidade,  $T$  é a temperatura absoluta,  $D$  o tamanho de partícula ou grão e  $A$  é uma constante do material independente de  $D$ ,  $T$  e  $\rho$ . O expoente  $n$  depende do mecanismo de difusão que controla a taxa de sinterização. Para a difusão pela rede verifica-se  $n = 3$ ; já para a difusão pelo contorno de grão a observação é que  $n = 4$ . Deste modo, um menor tamanho de partícula proporciona uma maior taxa de sinterização.

Na prática, as variáveis importantes no processo de sinterização em geral são: o tempo e a temperatura de sinterização; a densidade à verde da cerâmica a ser sinterizada; o tamanho e a distribuição de tamanhos das partículas; a atmosfera; a composição do compacto, incluindo aditivos; e a pressão durante o processamento.<sup>59-60</sup>

#### 2.4.1 Técnicas de sinterização

A técnica de sinterização convencionalmente é realizada em forno elétrico resistivo utilizando altas temperaturas para induzir uma alta difusão iônica e transporte de massa, formando corpos rígidos e altamente densos. Estas altas temperaturas são comumente responsáveis por um significativo crescimento dos grãos acompanhando a densificação (ambos os processos reduzem a energia livre superficial). Tratando-se de eletrocerâmicas, por exemplo, a tendência de miniaturização dos dispositivos eletrônicos envolve a procura por rotas que permitam produzir cerâmicas com grãos sub-micrométricos a nanométricos. É neste sentido, e também visando a redução dos gastos energéticos, que métodos alternativos de processamento

de materiais cerâmicos têm sido o foco de várias pesquisas. Técnicas com o auxílio de pressão, tais como a prensagem a quente, a prensagem isostática a quente e a *spark plasma sintering* (SPS) têm sido aplicadas com sucesso no processamento de materiais diversos.<sup>3,65-66</sup> Em todos estes métodos, os pós compactados (cerâmica à verde) são submetidos a pressões relativamente altas durante o tratamento térmico, provocando uma diminuição sensível nas temperaturas de sinterização e no tamanho médio de grãos das cerâmicas produzidas. O processamento em temperaturas mais baixas certamente representa uma vantagem em relação ao método convencional. No entanto, uma desvantagem comum neste tipo de técnica é o alto custo associado à produção; elas são então aplicadas, especialmente, quando é muito difícil produzir cerâmicas de alta densidade sem o auxílio de pressão, como é o caso de cerâmicas covalentes por exemplo.<sup>61</sup>

Métodos sem aplicação de pressão durante a sinterização são, deste modo, interessantes para a preparação de diversos materiais. Neste contexto, é importante mencionar a técnica de sinterização em duas etapas, na qual o pó compactado é aquecido até uma temperatura alta o suficiente para induzir o início do processo de difusão de massa (primeira etapa). Em seguida, o material é resfriado rapidamente até uma temperatura intermediária, mantida constante por longos períodos (segunda etapa), até que o processo de sinterização e consequente densificação ocorra. Materiais cerâmicos com tamanho de grãos reduzidos (sub-micrométrico a nanométrico) podem ser produzidos com este método. Em contrapartida, para se obter altas densidades, o processamento envolve várias horas de sinterização (10-30 h),<sup>67-68</sup> acarretando alto consumo de energia, principalmente quando se trata de escala industrial. Dentre os métodos sem aplicação de pressão, pode-se mencionar ainda a sinterização assistida por micro-ondas (SAM). Nesta técnica o calor é gerado internamente (ao contrário da sinterização convencional) por meio da absorção da radiação micro-ondas pela amostra, o que pode levar a altas taxas de aquecimento (em torno de  $\sim 300$  °C/min) e, conseqüentemente, a uma alta taxa de densificação. Embora a SAM seja eficiente do ponto de vista energético, ela tem a desvantagem de não permitir controle da distribuição do calor no corpo. Isto pode provocar a não-homogeneidade da microestrutura cerâmica e até mesmo formação de trincas (choque térmico). Geralmente, uma combinação de aquecimento utilizando tanto um forno elétrico quanto as micro-ondas é aplicada para produzir corpos cerâmicos homogêneos.<sup>69</sup>

Por fim, podemos citar a sinterização a laser e a sinterização assistida por campo elétrico (*flash sintering*), que foram empregadas na produção de cerâmicas neste trabalho e, por isso, são descritas mais detalhadamente nas próximas seções.

### 2.4.1.1 Sinterização a laser

A radiação laser possui um grande número de aplicações no processamento de materiais, que se devem, entre outras causas, às características especiais que esta radiação oferece, tais como: *i*) comprimento de onda bem definido; *ii*) feixe colimado, isto é, mantendo praticamente a mesma direção, possibilitando a focalização em pequenas regiões e, portanto, uma alta densidade de energia num determinado alvo; *iii*) radiação coerente, ou seja, com fótons oscilando em fase.

Experimentos com feixes de laser sobre diversos materiais surgiram logo após a invenção do primeiro laser em 1960. Técnicas de processamento na forma de corte, perfuração, picotagem, gravação, usinagem, e diversos tipos de tratamento térmico para fins de endurecimento desenvolveram-se acentuadamente na últimas décadas.<sup>14,70</sup> A partir da interação laser-matéria é possível produzir um aquecimento extremamente localizado, proporcionando altas temperaturas (que podem ser superiores ao ponto de fusão, às vezes até ao ponto de ebulição) devido à intensa absorção em certos materiais. Esta interação laser-matéria durante o processamento a laser é fundamentalmente influenciada pelos parâmetros ópticos e térmicos do material como a atenuação óptica, refletividade, condutividade térmica e penetração térmica.<sup>22-25,70</sup> Dentre os diversos lasers produzidos pode-se destacar o laser de CO<sub>2</sub>, que possui emissão principal em 10,6  $\mu\text{m}$  e tem sido utilizado com sucesso na obtenção de corpos cerâmicos densos de vários óxidos como, por exemplo, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,<sup>19</sup> SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy,<sup>24</sup> Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>,<sup>15</sup> Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>,<sup>16</sup> BaTiO<sub>3</sub>,<sup>17,20</sup> Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>18</sup> YAG,<sup>21</sup> e 0.94(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.06LiTaO<sub>3</sub>.<sup>71</sup>

Na sinterização a laser, o laser de CO<sub>2</sub> é utilizado como principal fonte de aquecimento, pois seu comprimento de onda coincide com as características de absorção da maioria dos óxidos cerâmicos. Isto permite a obtenção de taxas de aquecimento muito altas (da ordem de 1000 °C/min) e tempos de patamar ainda mais curtos (algumas dezenas de segundos) que os usados em SPS e SAM. A rapidez no processamento pode levar à estabilização de defeitos/estados que normalmente seriam termodinamicamente instáveis. Um exemplo disto é a estabilização à temperatura ambiente de uma fase geralmente observada em altas temperaturas ( $\alpha$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) em cerâmicas de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> processadas a laser, o que levou a um aumento na permissividade dielétrica destas cerâmicas quando comparadas às sinterizadas convencionalmente.<sup>19</sup> Mais recentemente, foi detectado európio reduzido Eu<sup>2+</sup> em cerâmicas de SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>Dy<sup>3+</sup> obtidas por meio da sinterização a laser em atmosfera ambiente. Geralmente é necessário o uso de atmosfera redutora para observação de tal efeito.<sup>24</sup> Além disso, demonstrou-se que o uso da sinterização a laser em cerâmicas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possibilita a

criação de defeitos químicos que contribuem com emissão radioluminescente.<sup>18</sup> Já no caso do  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,<sup>15</sup> as cerâmicas sinterizadas a laser apresentaram um maior grau de transparência e melhor eficiência de cintilação quando comparadas às sinterizadas convencionalmente. Além da possibilidade de alterar as propriedades funcionais das cerâmicas, o processamento rápido obtido por meio da sinterização a laser tem sido explorado para produção de cerâmicas com tamanho de grãos significativamente reduzidos. Neste sentido, Silva et al.<sup>17</sup> produziram cerâmicas nanoestruturadas de  $\text{BaTiO}_3$ , utilizando pós nanométricos produzidos por uma rota derivada do método Pechini. Já Macedo et al.<sup>16</sup> mostraram que as cerâmicas de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  sinterizadas a laser apresentaram maior densidade e menor tamanho de grãos que as amostras processadas convencionalmente.

Deste modo, as principais vantagens da sinterização a laser são: a rapidez no processamento, que pode levar à alteração das propriedades físicas das cerâmicas produzidas; a não utilização de cadinhos, diminuindo assim as chances de contaminação; a viabilidade de sinterização de materiais com alto ponto de fusão; e a possibilidade de obtenção de materiais com tamanho de grão em escala nanométrica.<sup>14-18,20-21</sup> Em contrapartida, a desvantagem desta técnica estaria relacionada à limitação do tamanho das cerâmicas produzidas. Contudo, tratando-se de eletrocerâmicas com possibilidade de aplicação em dispositivos eletroeletrônicos, cujas dimensões estão cada vez mais reduzidas, esta limitação não é um problema.

#### **2.4.1.2 Sinterização assistida por campo elétrico (*flash sintering*)**

A sinterização assistida por campo elétrico (*electric field-assisted flash sintering*), foi introduzida na literatura muito recentemente, em 2010, e é hoje um tópico na fronteira do conhecimento relacionado ao processamento de óxidos cerâmicos.<sup>26</sup> Neste método a densificação do material pode ocorrer em apenas alguns segundos (efeito *flash*); como consequência, diversos óxidos cerâmicos densos e com tamanho de grãos na escala sub-micrométrica, tendendo a nanométrica, têm sido produzidos.<sup>26-31</sup>

Para entender o desenvolvimento desta técnica é necessário citar os estudos realizados por Ghosh et al.<sup>72</sup> em 2009. Os autores tratam do efeito de um campo elétrico *dc* (*E*) no crescimento de grãos de uma cerâmica já sinterizada de zircônia estabilizada com 3mol% de ítria (3YSZ), o que inspirou o subsequente estudo dos efeitos da aplicação de um campo elétrico durante a sinterização deste mesmo material.<sup>26,73-74</sup> Os resultados de Ghosh et al. são apresentados na Figura 2.11, em que eletrodos (fios de platina) estão posicionados em ambos

os lados da cerâmica densa (Figura 2.11a), cujas linhas de campo esperadas, quando uma tensão for aplicada através destes eletrodos, são representadas na Figura 2.11b. No experimento o campo foi aplicado por 10 h (a 1300 °C) e mantido baixo o suficiente ( $E = 4$  V/cm) para evitar fluxo de corrente que pudesse originar aquecimento por efeito Joule. Na Figura 2.11c é apresentada a variação do tamanho final dos grãos com a magnitude do campo elétrico. Nota-se, claramente, que na região em que o campo era mais intenso houve um retardamento no crescimento dos grãos da cerâmica. Os autores atribuíram este efeito à interação do campo elétrico com as cargas espaciais presentes nos contornos de grãos da cerâmica.<sup>72</sup> Em seguida, estes resultados foram reforçados pelos trabalhos de Yang et al.<sup>73</sup> e Conrad et al.<sup>74</sup> que mostraram um aumento nas taxas de sinterização de cerâmicas à verde pela aplicação de um campo elétrico *dc* de baixa intensidade durante o aquecimento. Este aumento foi atribuído ao retardamento do crescimento dos grãos, que ocorre devido à redução da energia do contorno de grão como resultado da interação do campo elétrico com cargas espaciais desta microrregião, como demonstrado analiticamente em um procedimento desenvolvido por Conrad et al.<sup>75</sup>

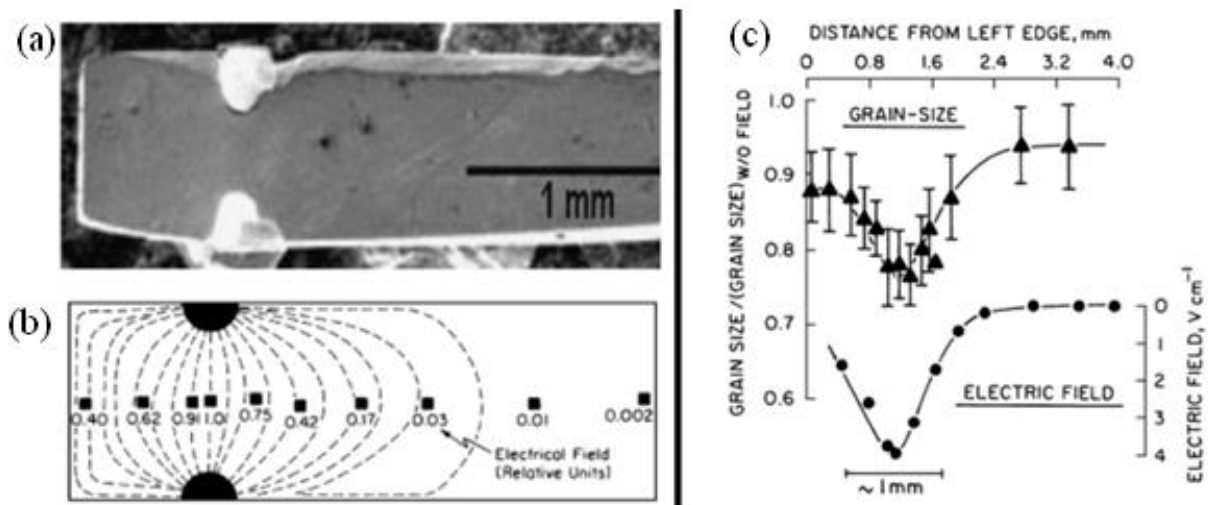


Figura 2.11 - (a) Cerâmica densa de zircônia estabilizada com 3mol% de ítria (3YSZ), na qual foram aplicados eletrodos de Pt; (b) linhas de campo esperadas quando uma tensão for aplicada aos eletrodos; e (c) Influência do campo elétrico no crescimento dos grãos da cerâmica.

Fonte: GHOSH. et al.<sup>72</sup>

Em 2010, Cologna et al.<sup>26</sup> reportaram pela primeira vez experimentos de *flash sintering*, em que a sinterização de 3YSZ foi obtida em menos de 5 s a uma temperatura (do forno) de 850 °C, com  $E = 120$  V/cm. Os experimentos consistiram em aplicar um campo elétrico *dc* constante através de uma cerâmica à verde e monitorar continuamente os parâmetros de sinterização em função da temperatura. Os resultados da retração linear para diferentes campos elétricos aplicados são apresentados na Figura 2.12a. É possível verificar que há um gradual

aumento nas taxas de sinterização com o aumento de  $E$  e quando  $E \geq 60$  V/cm a sinterização ocorre quase que instantaneamente. Foram distinguidos então dois regimes, o primeiro trata-se daquele em que um campo elétrico de baixa intensidade é aplicado através da amostra, de modo a melhorar as taxas de sinterização gradualmente. Neste regime, denominado FAST (sigla cuja origem vem do inglês, *field-assisted sintering technique*) ou Tipo A, a corrente que flui através da amostra é baixa e obedece a uma lei do tipo Arrhenius (Figura 2.12b). Quando a magnitude do campo elétrico é suficientemente alta, de tal modo que a corrente aumenta de forma altamente não-linear (Figura 2.12b) e a sinterização ocorre quase que instantaneamente (Figura 2.12a), o regime é denominado *flash sintering* ou Tipo B. Segundo os autores, as análises microestruturais confirmam que no regime FAST o aumento nas taxas de sinterização pode ser justificado com base no retardamento do crescimento dos grãos. Porém, esta hipótese não é válida para explicar o comportamento *flash*. Deste modo, a extraordinariamente alta taxa de sinterização deve ser resultado de um melhoramento na difusão atômica além do que seria esperado em termos de efeito térmico.

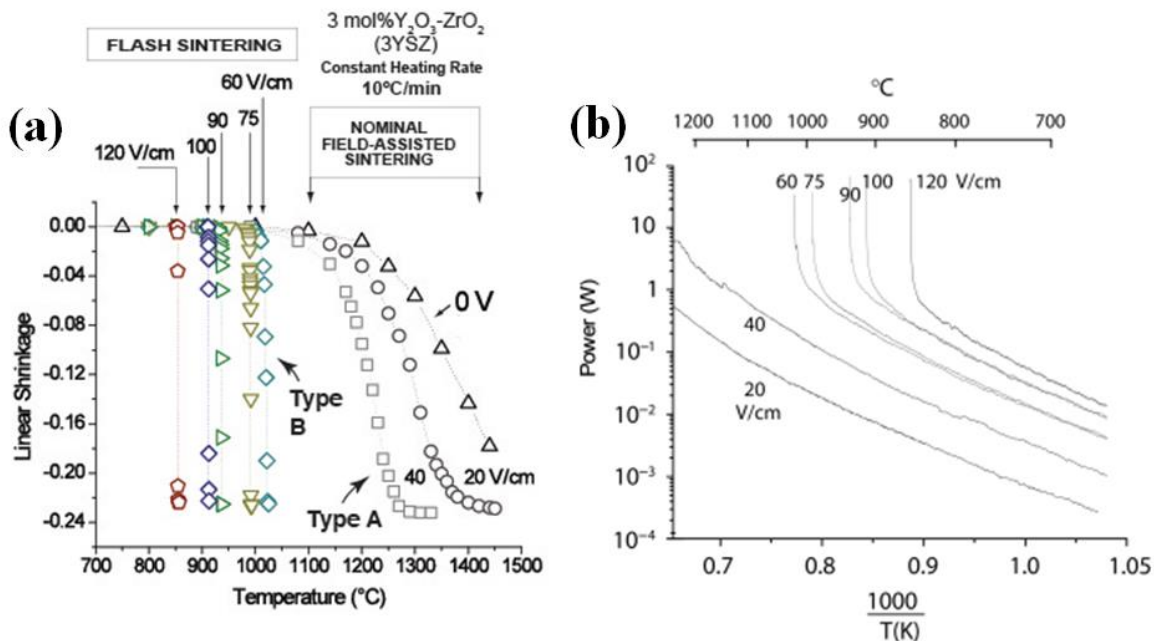


Figura 2.12 - (a) Retração linear em função da temperatura em experimentos de *flash sintering* realizados em amostras de zircônia estabilizada com 3mol% de ítria (3YSZ); (b) as correspondentes potências dissipadas são apresentadas em um gráfico do tipo Arrhenius.

Fonte: COLOGNA.<sup>26</sup>

Vários materiais têm sido preparados utilizando a técnica de *flash sintering*, BaTiO<sub>3</sub>,<sup>28</sup> Co<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>,<sup>29</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MgO,<sup>30</sup> SrTiO<sub>3</sub>,<sup>76</sup> ZnO,<sup>77-78</sup> La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub>,<sup>79</sup> KNbO<sub>3</sub>,<sup>80</sup> TiO<sub>2</sub>,<sup>31</sup> SnO<sub>2</sub>,<sup>81</sup> ZrB<sub>2</sub>,<sup>82</sup> SiC,<sup>83</sup> etc.. São materiais com diferentes características, tais como: isolantes,



$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{MgO}$ ;<sup>30</sup> condutores iônicos, 3YSZ;<sup>26</sup> condutores mistos,  $\text{TiO}_2$ ;<sup>31</sup> e até mesmo cerâmicas covalentes SiC.<sup>83</sup>

Os experimentos de *flash sintering* normalmente são realizados seguindo dois procedimentos: o *dinâmico* (experimentos variando a temperatura a uma taxa constante) e o *isotérmico* (temperatura do forno constante). Em ambos os casos, uma corrente máxima que pode fluir através do material deve ser programada para evitar falhas mecânicas durante o desenvolvimento do efeito, como já foi reportado para o  $\text{BaTiO}_3$ .<sup>28</sup> Isto se deve ao fato de que altas densidades de corrente podem induzir temperaturas suficientemente altas para causar uma ruptura mecânica e até mesmo fusão da amostra. É importante salientar que o fenômeno de *flash sintering* vem acompanhado de uma dissipação de energia (efeito Joule) considerável, ver Figura 2.12b. Como resultado, as amostras podem atingir temperaturas muito acima da temperatura do forno, dependendo da corrente máxima programada no experimento. Em outras palavras, deve-se fazer uma distinção clara entre a temperatura do forno e a temperatura real atingida pela amostra sob o efeito do campo elétrico aplicado.

Vale ressaltar que o mecanismo responsável pela sinterização do material tão rapidamente na técnica de *flash sintering* ainda não é claro, existindo duas vertentes principais na literatura para explicar este fenômeno. A primeira delas propõe que o *flash sintering* está associado às altas temperaturas atingidas pelas amostras durante o processamento.<sup>84,78,85</sup> Já a segunda considera que a sinterização pode também ser melhorada pela geração de uma avalanche de defeitos induzidos pelo campo elétrico durante o *flash*.<sup>86-88</sup> De todo modo, este é ainda um debate em aberto, necessitando de mais evidências experimentais que esclareçam a parcela de contribuição de cada um dos mecanismos físicos envolvidos no fenômeno de *flash* (temperatura e/ou avalanche de defeitos), sendo esta uma questão que será comentada durante a discussão dos resultados apresentados neste trabalho.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os métodos experimentais utilizados para a preparação das cerâmicas de  $ACu_3Ti_4O_{12}$  ( $A = Ca, Bi_{2/3}$ ). Esta preparação envolveu a síntese, através de uma rota baseada no método dos precursores poliméricos, compactação do pó obtido e então sinterização a partir de três técnicas distintas: *i*) convencional, utilizando forno elétrico; *ii*) a laser, na qual um laser de  $CO_2$  é a principal fonte de energia; e *iii*) assistida por campo elétrico, na qual um potencial elétrico (*dc*) é aplicado durante o aquecimento da amostra. Além disso, são apresentados os equipamentos, técnicas e condições empregadas em cada procedimento.

#### 3.1 Síntese e caracterização dos pós de $ACu_3Ti_4O_{12}$ ( $A = Ca, Bi_{2/3}$ )

Os materiais da família  $ACu_3Ti_4O_{12}$ , sobretudo o  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ , têm sido preparados por diversos pesquisadores, principalmente pelo método convencional de reação no estado sólido, requerendo altas temperaturas e longos tempos de calcinação e sinterização (até 48 h).<sup>12-13,43,49-50,56-57,89</sup> Com isto em mente, a síntese dos pós cerâmicos empregados neste estudo foi feita por uma rota baseada no método dos precursores poliméricos, que permite a obtenção de materiais em temperaturas inferiores ao método convencional. A escolha por este método se deve ao fato dele ter sido utilizado com sucesso na obtenção de pós nano/submicrométricos de diversos óxidos policatiônicos, com alto controle da estequiometria e homogeneidade cristalina.<sup>14,17-18,22,24-25</sup> Além disso, não é necessário o uso de atmosferas especiais, vácuo ou aparelhagem sofisticada, tornando sua implantação de baixo custo. Resumidamente, este método baseia-se na produção de um polímero no qual os cátions metálicos estão incorporados e distribuídos homogeneamente. Para tal, primeiramente é formado um quelato entre um ácido carboxílico (comumente o ácido cítrico) e o cátion metálico, com a adição de um poliálcool (etilenoglicol) para formação de um poliéster.

Os reagentes empregados na síntese, assim como seus dados segundo indicação dos fabricantes (marca e grau de pureza), estão listados na Tabela 3.1. Tais reagentes foram pesados em uma balança analítica (Mettler-Toledo AG285) na proporção estequiométrica para obtenção dos compostos  $ACu_3Ti_4O_{12}$  ( $A = Ca, Bi_{2/3}$ ). O processo de obtenção dos pós é ilustrado no fluxograma da Figura 3.1. Inicialmente, preparou-se o poliéster de titânio, e para tal, o ácido cítrico (AC) foi dissolvido em  $H_2O$  (0,1 g/ml). Adicionou-se lentamente (em cotas de 10 ml) o  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  na razão molar 1:4 (Ti:AC) para garantir a completa quelação dos metais na solução. Os reagentes foram mantidos em constante agitação, até total dissolução, resultando em

uma solução límpida e estável (citrato). Após a formação do citrato metálico, foi acrescentado etilenoglicol (EG), na proporção em massa 3:2 (AC:EG), para promover as reações de esterificação. Como partimos de um reagente líquido, ou seja, que pode volatilizar, a concentração de  $\text{TiO}_2$  no poliéster de titânio foi determinada por meio da técnica de gravimetria. Uma quantidade conhecida em massa do poliéster foi depositada em cadinho de platina e aquecida a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min. Foram avaliadas pelo menos quatro amostras. A massa de óxido resultante foi medida e obteve-se então uma relação óxido/poliéster, utilizada para o cálculo estequiométrico e produção das resinas.

Tabela 3.1 - Relação dos reagentes (grau de pureza e marca) usados na síntese dos pós.

Nome	Fórmula química	Pureza (%)	Fabricante
Nitrato de cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99,98	Alfa Aesar
Óxido de bismuto	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	99,99	Alfa Aesar
Nitrato de cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	98	Synth
Isopropóxido de titânio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97	Alfa Aldrich
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,9	Synth
Etilenoglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99,5	Synth
Hidróxido de amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	99	Synth

Fonte: Elaborada pela autora.

Para a preparação do poliéster de cobre, o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foi misturado a uma solução de AC e  $\text{H}_2\text{O}$  (0,1 g/ml) na razão molar AC:Cu = 1:6. Após a homogeneização da solução, EG na razão em massa 3:2 (AC:EG) foi adicionado. Em seguida, o pH foi ajustado em 9 usando  $\text{NH}_4\text{OH}$ , mantendo sempre a solução em agitação. Separadamente, foram preparados os poliésteres de cálcio ou bismuto. Os precursores catiônicos foram misturados a uma solução AC: $\text{H}_2\text{O}$  (0,1 g/ml) na razão molar AC:A (A = Ca, Bi) = 1:3. Na preparação do citrato de Bi, o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  foi dissolvido numa solução de ácido nítrico: $\text{H}_2\text{O}$  na proporção volumétrica 1:1 antes de ser misturado à solução de ácido cítrico e água.

Os poliésteres de A (A = Ca ou Bi), Cu e Ti foram então misturados e, após a completa homogeneização, o pH foi ajustado em 9, com a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Finalmente, elevou-se a temperatura até  $120\text{ }^\circ\text{C}$  para promover as reações de polimerização e eliminação do excesso de  $\text{H}_2\text{O}$ , formando uma resina viscosa, límpida e transparente, de coloração azul, em que os cátions metálicos estão distribuídos homogeneamente. As resinas precursoras foram então tratadas termicamente a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h (a uma taxa de aquecimento de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ), para eliminação de água e da maior parte da matéria orgânica. A espuma resultante, conhecida como “*puff*”, formada devido ao aprisionamento de gases como CO e  $\text{CO}_2$  foi desagregada em almofariz de ágata, resultando em um pó precursor amorfo (como será mostrado na Seção 4.1).

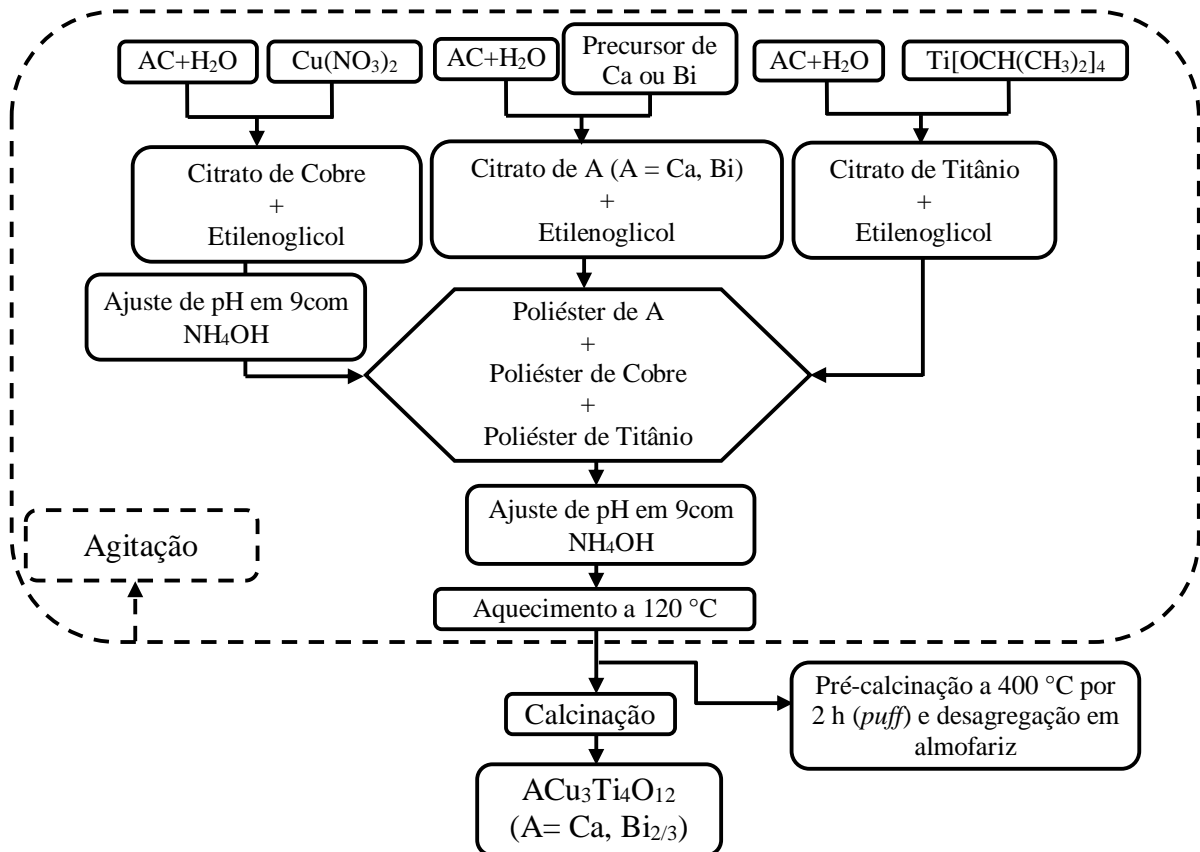


Figura 3.1 - Fluxograma ilustrativo do processo de obtenção dos pós de  $ACu_3Ti_4O_{12}$  por uma rota baseada no método dos precursores poliméricos.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os pós precursores, aqueles pré-calcinados a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, foram submetidos à análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG). Estas análises tiveram por objetivo avaliar as reações envolvidas durante a síntese, bem como determinar quais temperaturas deveriam ser empregadas na calcinação. Os ensaios foram realizados por meio de medidas simultâneas de ATD/TG em um sistema SDT 2960 da TA Instruments, da temperatura ambiente a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , em atmosfera de ar sintético ( $O_2/N_2 = 1/4$ ), e utilizando a platina como material de referência. Para avaliar a evolução estrutural destes pós precursores com a temperatura, eles foram calcinados, em atmosfera ambiente, a diferentes temperaturas:  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  e  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h (sempre com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Realizou-se então ATD e TG, seguindo o mesmo procedimento descrito acima, no pó de BCTO calcinado a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

Os pós calcinados nas diferentes temperaturas foram caracterizados quanto à estrutura cristalina por meio da difratometria de raios X (DRX), à temperatura ambiente, em um difratômetro Rigaku, operando em modo de varredura contínua com radiação  $K\alpha$  do Cu, em uma faixa de varredura  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de  $2^\circ/\text{min}$ . Além

disso, em alguns casos, foram também caracterizados quanto à morfologia por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio FEI Inspect F-50, cuja fonte de elétrons é um *Field Emission Gun* (FEG). As imagens foram geradas utilizando o detector de elétrons secundários. A partir destas imagens foram estimados os tamanhos médios de partícula (TMP) utilizando o *software* livre Image J. Para tal, realizou-se medidas do tamanho do diâmetro de um número mínimo de 500 partículas, medidos em pelo menos 3 regiões distintas. Em seguida foi montado um histograma, cujo máximo da curva, em um ajuste gaussiano, representa o valor médio das partículas e a meia largura a meia altura representa a distribuição de tamanho de partículas.

## 3.2 Sinterização

Neste trabalho três métodos distintos de sinterização foram utilizados, como mencionado no início deste capítulo, e serão detalhadamente descritos nas próximas seções.

### 3.2.1 Sinterização convencional

Para a sinterização convencional, os pós calcinados a 800 °C por 2 h foram misturados a uma solução aquosa de álcool polivinílico (0,1 g/ml), e em seguida conformados, por prensagem uniaxial a 120 MPa por 30 s, em corpos cerâmicos cilíndricos de aproximadamente 1,5 mm de espessura por 4 mm de diâmetro. Após a prensagem, as amostras foram posicionadas em uma placa de Pt e aquecidas em forno elétrico de atmosfera aberta à taxa de 2 °C/min até 400 °C, permanecendo por 30 minutos para eliminação do ligante orgânico, iniciando-se em sequência o processo de sinterização a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min. Foram utilizados diferentes valores de temperatura de sinterização ( $T_s$ ) para avaliação da sua influência nas propriedades dielétricas das cerâmicas produzidas.

Para determinação das condições iniciais de sinterização realizaram-se ensaios dilatométricos, em um dilatômetro NETZSCH, DIL 402 PC/4, utilizando atmosfera de ar sintético ( $O_2/N_2 = 1/4$ ) a uma taxa constante de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente a 1000 °C e 1100 °C para o BCTO e CCTO, respectivamente. Os corpos de prova empregados eram cilíndricos com dimensões de 6 mm de diâmetro e 8-10 mm de altura, conformados por prensagem uniaxial.

### 3.2.2 Sinterização a laser

Para a sinterização a laser, os pós calcinados a 800 °C por 2 h foram misturados a uma solução aquosa de álcool polivinílico (0,1 g/ml), em seguida conformados, por prensagem uniaxial a 120 MPa por 30 s, em corpos cerâmicos cilíndricos de 4 mm de diâmetro. A espessura da cerâmica à verde depende do processo de compactação através do empacotamento do pó, mas para manter uma espessura padronizada, parâmetro importante durante o processo de sinterização a laser, a quantidade de pó a ser prensada era medida antes da compactação, em uma balança analítica, e variou entre 1,4 e 1,5 mm.

O processo de sinterização a laser consiste na utilização de um laser de CO<sub>2</sub> como principal fonte de aquecimento dos corpos cerâmicos. O procedimento experimental adotado neste trabalho consistiu em manter o laser de CO<sub>2</sub> (GEM-100L – Coherent), em modo contínuo, fixo no ponto central da amostra, fazendo variar de forma linear a densidade de potência incidente. Na Figura 3.2 é ilustrado o arranjo experimental utilizado no processo de sinterização a laser, na qual está esquematizada a trajetória do feixe de luz laser, que sai da fonte, é refletido por uma série de espelhos, expandido por uma lente plano-convexa de ZnSe e, finalmente, chega ao corpo cerâmico. Os espelhos empregados possuem uma cobertura de ouro, um bom refletor para o comprimento de onda do laser de CO<sub>2</sub> (10,6 μm).

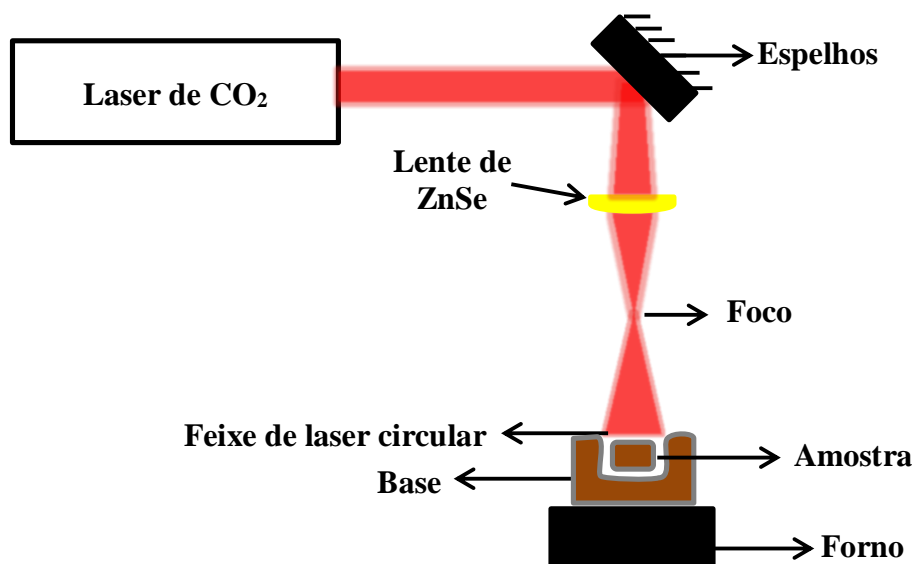


Figura 3.2 - Esquema do aparato experimental utilizado para sinterização a laser.  
Fonte: Elaborada pela autora.

No sistema montado, a amostra era posicionada além do ponto focal da lente, de modo que, variando a distância da lente à amostra, fosse possível controlar o diâmetro do feixe laser antes de atingi-la. A cerâmica à verde era posicionada em cima de uma base cilíndrica produzida

com o mesmo material da amostra, para evitar contaminação. Além disso, esta base foi projetada com um orifício central no qual a amostra era inserida, com o objetivo de diminuir as perdas de calor com o ambiente e, deste modo, reduzir o gradiente térmico entre o centro e a borda da cerâmica, conseqüentemente as diferenças microestruturais entre estas regiões (centro e borda).<sup>22-23</sup> Este gradiente térmico, ocasionado também pelo perfil gaussiano do feixe laser, é um problema comum neste tipo de processamento.<sup>14,22-23</sup>

O laser empregado em nossos experimentos possui potência nominal de 200 W. Para maior confiabilidade, o valor real de potência do feixe laser foi medido, na posição da amostra, utilizando um medidor de potência (Coherent, FM-GS Field Master). Na Figura 3.3 é apresentada a curva da potência real na posição da amostra em função da potência relativa (parâmetro controlado durante o procedimento, em porcentagem). Como pode ser visto, o aumento de potência é linear somente até ~55 W. Porém este fato não afetou nossos experimentos, pois neste trabalho a potência máxima utilizada não ultrapassou 28 W.

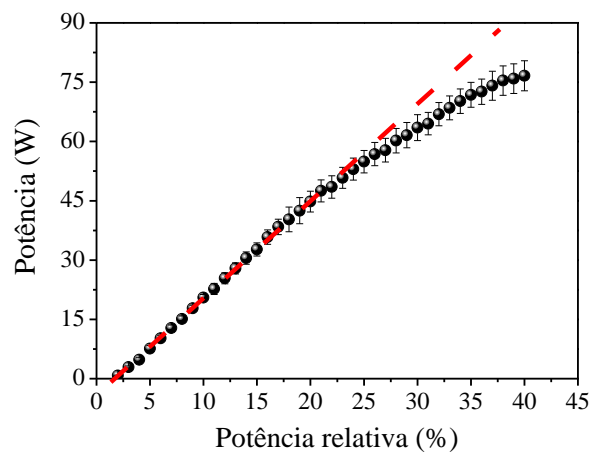


Figura 3.3 - Potência real do feixe laser incidente sobre a amostra *versus* potência relativa (parâmetro controlado) do laser de CO<sub>2</sub> utilizado durante o processo de sinterização.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os experimentos de sinterização a laser foram realizados no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (UFS), por meio de colaboração com o Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva.

### 3.2.3 Sinterização assistida por campo elétrico (*flash sintering*)

Para a sinterização assistida por campo elétrico, os pós calcinados a 800 °C por 2 h foram misturados a uma solução aquosa de álcool polivinílico (0,1 g/ml), em seguida conformados, por prensagem uniaxial a 280 Mpa por 30 s, em corpos cerâmicos com formato



de “osso de cachorro” (*dog bone shape*), como está representado na Figura 3.4. As dimensões da seção reta foram de aproximadamente 20,0 mm de comprimento por 3,4 mm de largura. Padronizou-se a espessura da cerâmica à verde, que variou de 1,2 a 1,4 mm, por meio da pesagem do pó a ser prensado antes da compactação.

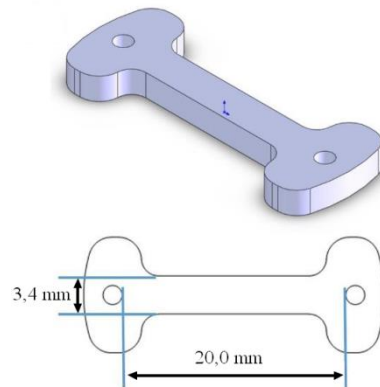


Figura 3.4 - Representação da amostra em forma de osso de cachorro (*dog bone shape*), com seção reta de 20,0 mm de comprimento e 3,4 mm de largura.

Fonte: Adaptada de SHIKHAR.<sup>90</sup>

O aparato experimental utilizado para a sinterização assistida por campo elétrico é apresentado na Figura 3.5a. Como esquematizado na Figura 3.5b, as cerâmicas (à verde) eram suspensas por fios de platina (Pt), que também serviam como eletrodos para aplicação de uma tensão *dc* (do inglês, *direct current*) constante através da seção reta da amostra durante a sinterização. Tinta de Pt foi aplicada nos pequenos orifícios da amostra para promover melhor contato elétrico entre os fios de Pt e a cerâmica. Os experimentos consistiam em aquecer de forma linear a amostra (a uma taxa de 10 °C/min) e, após a remoção do ligante orgânico, feita a 400 °C por 30 min, uma tensão *dc* constante era aplicada através da cerâmica, utilizando uma fonte de tensão (Sorensen 300-2, Ametek). Já a corrente fluindo através do circuito elétrico foi medida usando um multímetro digital (Digital Multi-Meter (DMM), Keithley 2000). Em um determinado momento do experimento, a condutividade elétrica da amostra aumenta de forma altamente não linear, dependendo da magnitude do campo elétrico e da natureza do material, o que caracteriza o fenômeno de *flash*. Neste momento, o controle da fonte é mudado do controle de tensão para o controle de corrente, de modo que a corrente máxima que pode fluir na amostra é mantida num valor constante, programado no início do experimento. Esta corrente máxima foi mantida por 1 min. Neste estágio de corrente constante, conhecido como estágio estacionário, a voltagem estabiliza-se em um valor fixo (menor que o valor inicial), que é determinado pela condutividade da amostra.

Além do termopar controlador do forno, um termopar secundário (do tipo *S*) foi posicionado a 0,5-1,0 cm de distância da amostra para monitorar a temperatura nas proximidades da mesma. No Capítulo 4, estas serão as temperaturas apresentadas como temperatura do forno.

Com este aparato foi possível também realizar medidas de dilatométrica através do monitoramento do comprimento das amostras durante a sinterização usando uma câmera CCD (Imaging Source DMK-23U445), com lentes Computar MLH-10X. Imagens foram capturadas a uma taxa de 1 imagem por minuto, antes do *flash*, e 1 imagem por segundo, imediatamente antes e durante o *flash*. A partir da relação  $\epsilon = \ln (L/L_0)$ , em que  $L$  é o comprimento dependente do tempo e  $L_0$  é o comprimento inicial da amostra, foi possível determinar a retração linear real ( $\epsilon$ ) durante a sinterização. Deste modo, a dilatométrica foi realizada por meio da análise de cada imagem individualmente.

Em alguns casos, um pirômetro óptico (IRCON 6000, 6-22C15) foi utilizado para monitorar a temperatura das amostras durante os experimentos de *flash*. Este equipamento mede o espectro infravermelho (IR) com uma resposta espectral entre 2,0 e 2,6  $\mu\text{m}$  e uma faixa de resposta térmica de 600-2000  $^{\circ}\text{C}$ .

Os experimentos de *flash sintering* foram realizados na *University of Colorado Boulder* (UCB), mais especificamente, no Laboratório do Prof. Dr. Rishi Raj (inventor da técnica) que supervisionou o doutorado durante um período sanduíche, financiado pela CAPES (BEX 3276/14-7).

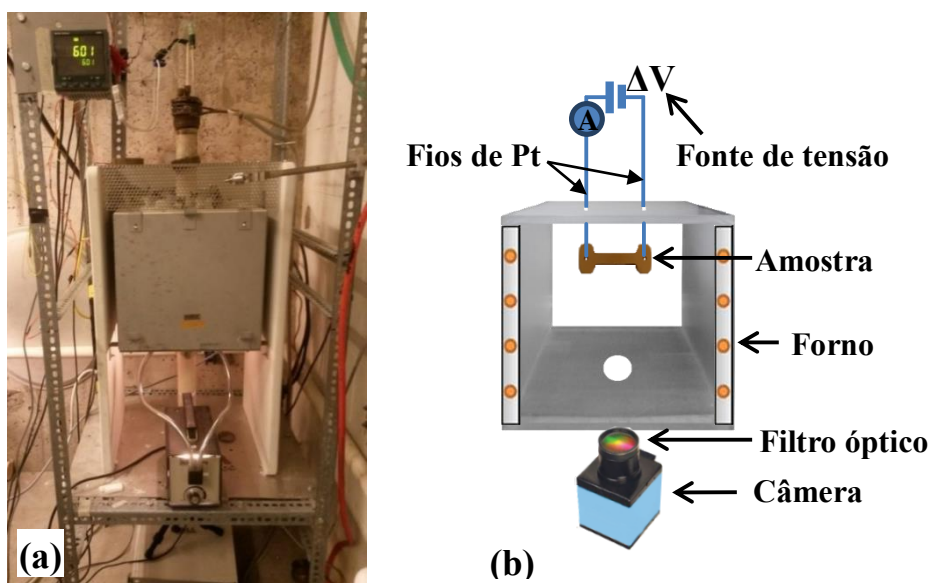


Figura 3.5 - (a) Aparato experimental utilizado no processamento assistido por campo elétrico e (b) esquema representativo deste aparato experimental.

Fonte: Elaborada pela autora.

### 3.3 Síntese ultrarrápida assistida por campo elétrico (*flash synthesis*)

Todo o procedimento descrito na Seção 3.3.3 foi realizado também com amostras confeccionadas a partir dos pós precursores de cada material, pré-calcinados a 400 °C por 2 h (ainda amorfos). O resultado foi a observação de um novo fenômeno, que denominamos *flash synthesis*, cujas características serão discutidas detalhadamente no Capítulo 4.

### 3.4 Caracterização (micro)estrutural e (di)elétrica das cerâmicas sinterizadas

Após a sinterização, os corpos cerâmicos foram submetidos a ensaios para determinação da densidade, através do Método de Arquimedes. Este método baseia-se no princípio de Arquimedes, segundo o qual o volume de um sólido pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido por ele, quando imerso em um líquido de densidade conhecida, normalmente água destilada. Para materiais porosos, o volume considerado é o volume total do sólido somado ao volume de todas as porosidades contidas no material. A densidade do material é então determinada diretamente pela relação:

$$\rho = \frac{m_{seca}}{m_{úmida} - m_{submersa}} \rho_L \quad , \quad (3.1)$$

na qual  $m_{seca}$  é a massa da cerâmica seca,  $m_{úmida}$  é a massa da cerâmica com os poros preenchidos pelo líquido,  $m_{submersa}$  é a massa da cerâmica submersa no líquido e  $\rho_L$  é a densidade do líquido na temperatura em que a medida foi realizada. A densidade relativa é obtida através da razão:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho}{\rho_0} 100\% \quad , \quad (3.2)$$

em que  $\rho_0$  é a densidade teórica, obtida por meio da ficha cristalográfica do material.

Para medida das massas das amostras utilizou-se um aparato comercial da Marte, AY220. Inicialmente, mediu-se a massa seca, em seguida o corpo cerâmico foi imerso em água destilada a 100 °C, mantido neste meio por 2 h, e depois colocado em água à temperatura ambiente por 24 h. Antes de medir a massa submersa e a massa úmida, o excesso de água foi retirado da amostra com um papel absorvente umedecido. Cada amostra passava por 5 medidas de massa úmida e massa submersa, avaliando-se pelo menos 5 amostras em cada condição de sinterização convencional ou laser e pelo menos duas amostras em cada condição de sinterização assistida por campo elétrico.

As cerâmicas produzidas foram analisadas quanto à estrutura por meio da difratometria de raios X pelo método do pó, isto é, as cerâmicas eram maceradas e convertidas em pó antes da realização das medidas. Para as cerâmicas sinterizadas convencionalmente e a laser os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC, com radiação  $K\alpha$  do Cu, em um intervalo de varredura  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$ , ao passo de  $2^\circ/\text{min}$  em modo FT (stepscan) com tempo de contagem de 12 segundos. Além disso, alguns difratogramas foram obtidos a partir da cerâmica inteira (não foi utilizado o método do pó), estes casos serão especificados no texto. Já as cerâmicas obtidas por sinterização assistida por campo elétrico foram caracterizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance, operando em modo de varredura contínua, com radiação  $K\alpha$  do Cu, em um intervalo de varredura  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de  $2^\circ/\text{min}$ . Vale ressaltar que todos os difratogramas apresentados foram normalizados em relação à intensidade do pico principal de difração, deste modo, a intensidade é apresentada em unidades arbitrárias.

A análise microestrutural das cerâmicas produzidas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio Jeol - JSM6510-LV a partir do detector de elétrons secundários ou um microscópio FEI Inspect F-50, cuja fonte de elétrons é um *Field EmissionGun* (FEG) a partir do detector de elétrons secundários e também retroespalhados. Acoplado a este último microscópio, utilizou-se também um detector Apollo X SDD  $10\text{mm}^2$  para realização de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). Antes da aquisição das imagens, as amostras foram limpas em ultrassom de ponta (Ultrasonic Processor Cole Parmer) por 5 min e em seguida fixadas no porta amostras com fita dupla face de carbono. Para melhorar a condução elétrica, as cerâmicas foram recobertas com carbono ou ouro ( $\sim 20\text{ nm}$ ) por meio da técnica de *sputtering*. Além disso, tinta prata foi utilizada para gerar um caminho de condução entre a superfície da cerâmica e o porta amostras.

As micrografias da superfície das cerâmicas de CCTO foram obtidas sem nenhum tratamento térmico, químico ou polimento. Já no caso do BCTO foi necessária a revelação dos grãos antes da realização da microscopia. Para tal, as cerâmicas foram polidas e atacadas termicamente por 15 min a uma temperatura  $100^\circ\text{C}$  abaixo da temperatura utilizada para a sinterização. Foram obtidas também imagens de fratura das cerâmicas estudadas, sem nenhum tratamento químico, térmico ou polimento. A partir das imagens geradas na microscopia foram estimados os tamanhos médios de grãos (TMG) utilizando o *software* livre Image J. Para tal, foi empregado o método dos interceptos,<sup>91</sup> realizou-se a medição do tamanho de um número mínimo de 500 grãos, medidos em pelo menos 3 regiões distintas. Montou-se então um

histograma, cujo valor médio da curva, em um ajuste lognormal, representa o TMG, e a meia largura a meia altura representa a distribuição de tamanho de grãos.

Finalmente, as propriedades (di)elétricas das cerâmicas sinterizadas foram monitoradas por meio da espectroscopia de impedância, cujos fundamentos básicos foram descritos na Seção 2.2. Para a realização das medidas, as cerâmicas foram polidas e limpas em ultrassom de banho. Em seguida, os contatos elétricos foram confeccionados pintando-se as faces polidas das cerâmicas com tinta de platina e tratando-as termicamente a 700 °C por 30 min, para eliminação do solvente e cristalização dos eletrodos. As medidas foram então realizadas em um analisador de impedância  $Z^*$  Solartron 1260, acoplado a uma interface dielétrica (Solartron, 1296A), aplicando um potencial de 100 mV e variando a frequência de excitação de 0,1 a  $10^6$  Hz. Estas medidas foram realizadas sob condições isotérmicas, durante o ciclo de resfriamento, variando a temperatura entre 25 a 450 K. Para tal, utilizou-se uma câmara criogênica (Janis, CCS-400H/204), com vácuo a uma pressão de 1,2 Pa.

Utilizando a relação entre  $\varepsilon^*$  e  $Z^*$  apresentada na Tabela 2.1, podemos escrever a permissividade complexa como:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{i\omega\varepsilon_0 \frac{A}{l} Z^*} \quad , \quad (3.3)$$

em que  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $l$  é a espessura da amostra e  $A$  é a área dos eletrodos confeccionados sobre a amostra. Separando as partes real e imaginária na equação (3.3), obtemos as relações:

$$\varepsilon' = - \frac{l Z''}{\omega\varepsilon_0 A |Z^*|^2} \quad , \quad e \quad (3.4)$$

$$\varepsilon'' = \frac{l Z'}{\omega\varepsilon_0 A |Z^*|^2} \quad . \quad (3.5)$$

Deste modo, a partir dos valores de  $Z'$ ,  $Z''$  e das dimensões da amostra medidos pôde-se caracterizar a permissividade da cerâmica em função da frequência de excitação.

Os dados experimentais foram ajustados usando o *software ZView*, segundo o modelo *brick-layer* reduzido à associação em série, que foi apresentado na Seção 2.2. Cada microrregião (semicírculo) foi representada por um circuito constituído de um resistor ( $R$ ) conectado em paralelo a um elemento de fase constante (CPE).



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes ao processamento dos compostos  $ACu_3Ti_4O_{12}$  ( $A = Ca, Bi_{2/3}$ ), por meio de aquecimento tanto convencional (em forno elétrico) quanto não convencional, isto é, utilizando radiação laser ou aplicando um campo elétrico sobre o material durante o tratamento térmico. As características (micro)estruturais são avaliadas e as dissimilaridades devidas a cada método de processamento são discutidas. Além disso, as implicações destas características nas propriedades (di)elétricas das cerâmicas são investigadas. Uma lista dos artigos publicados e também dos manuscritos submetidos para publicação relacionados aos resultados desta tese pode ser encontrada no APÊNDICE A.

### 4.1 Síntese e caracterização dos pós de $ACu_3Ti_4O_{12}$ ( $A = Ca, Bi_{2/3}$ )

Os métodos de análise térmica permitem medir variações das propriedades físicas e/ou químicas de uma substância, ou de seus produtos de reação, em função da temperatura (ou tempo). A técnica de análise térmica diferencial (ATD) monitora a diferença de temperatura entre a amostra a ser analisada e um material de referência termicamente inerte (no intervalo de temperatura estudado). Quando a amostra passa por um processo exotérmico ou endotérmico há uma diferença de temperatura entre a amostra e a referência (grandeza monitorada), fornecendo informações sobre as reações envolvidas. Já em um ensaio de termogravimetria (TG) a grandeza monitorada continuamente é a massa da amostra. Deste modo, a fim de determinar as reações envolvidas durante a síntese aqui investigada, bem como as temperaturas de cristalização e fusão dos sistemas estudados, utilizou-se as técnicas de ATD e TG, cujos resultados são apresentados nas Figuras 4.1a e b para os pós precursores (pré-calcinados a 400 °C por 2 h) de  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  (CCTO) e  $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$  (BCTO), respectivamente. Em ambos os casos as reações envolvidas durante a síntese foram divididas em quatro estágios, como discutido a seguir.

Durante o primeiro estágio, que vai da temperatura ambiente até 400 °C, um pico exotérmico foi observado, associado a uma perda de massa de 1,7% para o CCTO (Figura 4.1a) e 1,1% para o BCTO (Figura 4.1b). Estas perdas são atribuídas à eliminação parcial de compostos orgânicos ainda presentes nos pós precursores. No segundo estágio, que vai de 400 °C a 650 °C, observa-se um pico exotérmico iniciando-se em 575 °C (CCTO) e 545 °C (BCTO), com perdas de massa em torno de 1,4% e 0,5%, respectivamente, associadas à contínua remoção dos compostos orgânicos. O terceiro estágio também envolve um pico exotérmico em cada

caso, com início em 690 °C (CCTO) e 850 °C (BCTO). Para o BCTO a perda de massa é desprezível, indicando que os compostos orgânicos foram fundamentalmente eliminados no estágio anterior; já para o CCTO a eliminação destes compostos é completada neste estágio e uma perda de massa de ~1,8% é detectada.

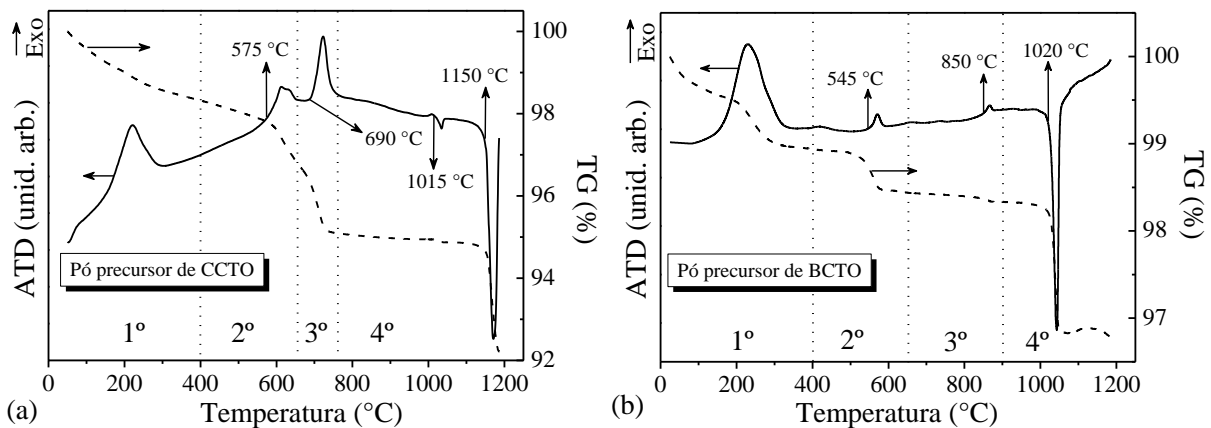


Figura 4.1 - Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG) dos pós pré-calcinados a 400 °C por 2 h; (a) pó precursor de CCTO e (b) pó precursor de BCTO.

Fonte: Elaborada pela autora.

Para melhor investigar as reações exotérmicas presentes no segundo e terceiro estágios, foram analisados padrões de difração de raios X (DRX) tanto dos pós precursores (de CCTO e BCTO) quanto dos mesmos após calcinação em diferentes temperaturas, sempre com patamar de 2 h. Estes resultados podem ser visualizados nas Figuras 4.2a e b, para o CCTO e BCTO, respectivamente. Como é possível observar, o pó precursor (400 °C, curvas verdes) é predominantemente amorfo em ambos os casos. Quando a calcinação foi realizada em 600 °C (curvas vermelhas), ou seja, a uma temperatura superior à do pico exotérmico referente ao 2° estágio (que se deu em 575 e 545 °C para o CCTO e BCTO, respectivamente) é possível observar nos padrões de difração a presença das fases intermediárias CuO e TiO<sub>2</sub>, além da fase principal, no caso do CCTO, e das fases intermediárias CuO, TiO<sub>2</sub> e Bi<sub>2</sub>Ti<sub>12</sub>O<sub>7</sub> no caso do BCTO. Já quando os pós precursores foram calcinados antes do fim do 3° estágio, isto é, a 700 °C (CCTO) e 800 °C (BCTO), os padrões de difração apresentaram picos referentes as fases principais, mas ainda com presença das fases intermediárias (curvas azuis). Finalmente, quando os pós foram calcinados após o fim do 3° estágio, a 800 °C (CCTO) e 900 °C (BCTO), ocorreu a formação de fase cristalina única em ambos os casos (curvas pretas). Estes resultados, juntamente com os de ATD e TG, levam a concluir que os picos exotérmicos dentro do 2° e 3° estágios são associados, respectivamente, à cristalização de fases intermediárias e à formação da fase final, CCTO ou BCTO.



Voltando para as análises térmicas (Figura 4.1), no quarto estágio foi possível observar uma reação altamente endotérmica em cada caso, associada ao processo de fusão de cada material. No CCTO este processo iniciou-se em 1150 °C e apresentou uma perda de massa em torno de 2,5%. Já para o BCTO o início da fusão se deu em 1020 °C, com a perda de massa atingindo um valor de 1,4%. Pode-se notar que antes do processo de fusão do CCTO há uma reação endotérmica, em torno de 1015 °C, que está relacionada à formação de uma fase líquida. Este resultado está de acordo com o trabalho de Rubia et al.,<sup>92</sup> no qual foi verificada a existência de um ponto eutético em aproximadamente 1000 °C para o sistema binário CuO-TiO<sub>2</sub>.

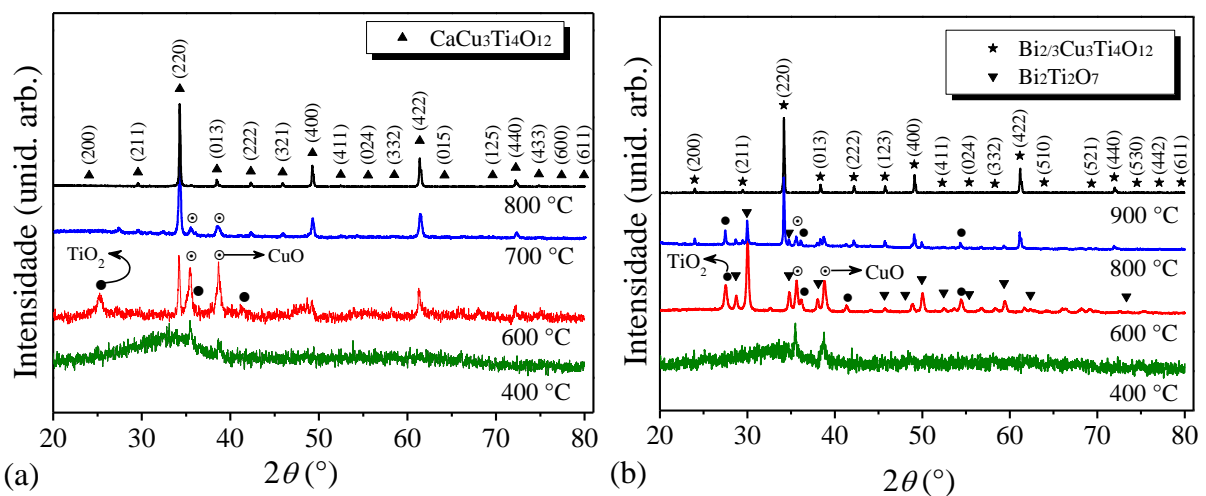


Figura 4.2 - Difratomogramas de raios X dos pós calcinados em diferentes temperaturas por 2 h: (a) CCTO e (b) BCTO. Os pós precursores (400 °C) são amorfos e com o aumento da temperatura de calcinação foi possível obter as fases desejadas a 800 e 900 °C, para CCTO e BCTO, respectivamente. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados JCPDS: CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (PDF #01-075-2188), Bi<sub>2/3</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (PDF #01-080-1343), TiO<sub>2</sub> (PDF #01-073-2224), CuO (PDF #01-089-5898) e Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF #00-032-0118).

Fonte: Elaborada pela autora.

Os materiais cerâmicos ACu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (A = Ca, Bi<sub>2/3</sub>) têm sido sintetizados principalmente por meio de processamento convencional, utilizando o método de reação no estado sólido. Este método demanda altas temperaturas, geralmente entre 1000 °C e 1025 °C, tempos longos de reação, que podem chegar até 48 h, além de necessitar, na maioria dos casos, de mais de um tratamento térmico com moagens intermediárias.<sup>12,43,49-50,56-57,89</sup> Deste modo, a síntese destes compostos em apenas 2 h por uma rota química é um resultado promissor. Jha et al.<sup>93</sup> também sintetizaram o CCTO através da rota dos precursores poliméricos, entretanto utilizaram longos tempos de calcinação (40 h). Tratando-se do BCTO, ao nosso conhecimento, mostramos aqui pela primeira vez a síntese deste material por meio de uma rota baseada no método dos precursores poliméricos. A síntese química deste composto foi recentemente apresentada por Yang et al.<sup>94</sup> a 800 °C por 10 h, entretanto utilizando o método *sol-gel*.

A formação de uma fase líquida em 1015 °C no composto CCTO nos levou a realizar um estudo mais aprofundado sobre o BCTO, para verificar se este evento também ocorre durante o aquecimento deste material. Para tal, as análises térmicas ATD e TG foram realizadas no pó de BCTO calcinado a 900 °C, no qual as reações relacionadas aos estágios de 1 a 3 (Figura 4.1b) foram eliminadas, resultando em um pó de fase única (Figura 4.2b). Os resultados são apresentados na Figura 4.3. Pode-se notar que antes do processo de fusão do BCTO (1020 °C) há um evento endotérmico, com início em 990 °C, atribuído à formação de uma fase líquida; isto está de acordo, assim como no caso do CCTO, com a existência de um ponto eutético no diagrama de fase do sistema binário CuO-TiO<sub>2</sub>.<sup>92</sup> Esta reação endotérmica não foi claramente detectada quando as análises térmicas foram realizadas no pó precursor calcinado a 400 °C (Figura 4.1b), provavelmente devido à maior intensidade dos processos exotérmicos que a antecedem, dificultando sua detecção.

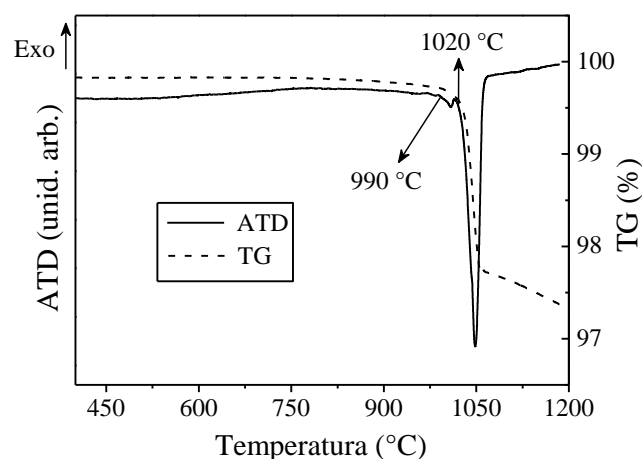


Figura 4.3 - Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG) do pó de BCTO de fase única, calcinado a 900 °C por 2 h.

Fonte: Elaborada pela autora.

Nas Figuras 4.4a-d são exibidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós de CCTO (Figuras 4.4a e c) e BCTO (Figuras 4.4b e d), calcinados a 800 °C por 2 h. O tamanho médio de partículas (TMP) foi de  $300 \pm 120$  nm e  $140 \pm 50$  nm para o CCTO e BCTO, respectivamente. Os histogramas de distribuição de tamanhos podem ser visualizados em destaque nas Figuras 4.4c e d. Os pós caracterizam-se por apresentar grandes aglomerados (Figuras 4.4a e b), cuja formação se deve à coalescência causada pela elevada área superficial das partículas. A temperatura de calcinação, apesar de ser relativamente baixa quando comparada a outros trabalhos apresentados na literatura, também é suficiente para favorecer esta coalescência das partículas. Além disso, no caso do BCTO os aglomerados são altamente

porosos, enquanto que para o CCTO eles parecem parcialmente sinterizados. Estas estruturas de grandes aglomerados não foram empecilho para uma sinterização eficiente, como será apresentado nas seções seguintes.

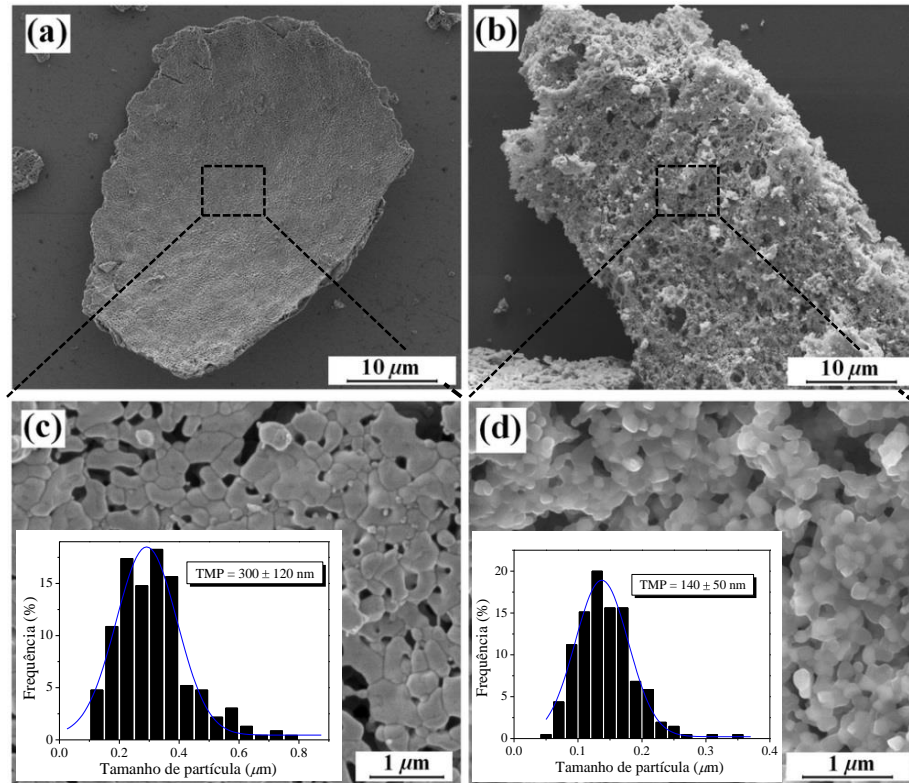


Figura 4.4 - Micrografias mostrando (a)-(b) grandes aglomerados de partículas e (c)-(d) partículas primárias, cujos histogramas de distribuição de tamanhos estão em destaque, dos pós calcinados a 800 °C por 2 h de (a) e (c) CCTO e (b) e (d) BCTO.

Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.1.1 Conclusões sobre a síntese dos pós de $ACu_3Ti_4O_{12}$ ( $A = Ca, Bi_{2/3}$ )

Pós de  $ACu_3Ti_4O_{12}$  ( $A = Ca, Bi_{2/3}$ ) foram sintetizados com sucesso por meio de uma rota baseada no método dos precursores poliméricos. A evolução do pó precursor, inicialmente amorfo (pré-calcinado a 400 °C por 2 h), até a fase cristalina final deu-se por meio de cristalização de fases intermediárias em 575 e 545 °C para o CCTO e BCTO, respectivamente. Já a reação exotérmica devida à formação das fases finais foi detectada em 690 °C (CCTO) e 850 °C (BCTO). Deste modo, após calcinação a 800 °C e 900 °C por 2 h os pós de CCTO e BCTO, respectivamente, apresentaram fase cristalina única. A redução da temperatura e do tempo de calcinação, em comparação aos valores reportados na literatura envolvendo processamento convencional, foi possível devido ao uso de uma rota de síntese química. Em ambos os materiais verificou-se a formação de uma fase líquida, eventos cujos inícios deram-

se em 990 °C e 1015 °C, para o BCTO e CCTO, respectivamente. Finalmente, a fusão do CCTO foi detectada em 1150 °C, enquanto que a do BCTO foi observada em 1020 °C.

## 4.2 Sinterização dos materiais $ACu_3Ti_4O_{12}$ (A = Ca, Bi<sub>2/3</sub>)

A partir dos resultados apresentados até aqui foram escolhidos os pós calcinados a 800 °C por 2 h para compactação e sinterização em corpos cerâmicos. Neste processo as fases intermediárias ainda presentes no pó de BCTO (Figura 4.2b) são convertidas na fase principal, como será mostrado nas próximas seções. A escolha deste pó se deu por causa de seu menor tamanho médio de partículas (TMP = 140 nm) em comparação ao pó de fase única calcinado a 900 °C (TMP = 300 nm). Como apresentado na Seção 2.4, um menor tamanho de partícula atua no sentido de favorecer as taxas de sinterização do material em teste.

### 4.2.1 Sinterização convencional

As condições iniciais para a sinterização convencional dos materiais  $ACu_3Ti_4O_{12}$  (A = Ca, Bi<sub>2/3</sub>) foram determinadas a partir de ensaios dilatométricos, que monitoram a retração linear ( $Y = \Delta L/L_0$ ) do corpo de prova enquanto ele é submetido a um tratamento térmico. Nas Figuras 4.5a e b são apresentadas tanto a retração linear ( $Y$ ) quanto sua derivada ( $dY/dT$ ) em função da temperatura para o CCTO e BCTO, respectivamente. O ponto de inflexão na curva de retração linear, que corresponde à máxima taxa de retração (valor máximo de  $dY/dT$ , em módulo), foi 965 °C para o CCTO e 950 °C para o BCTO. Estes valores são pontos de partida para obtenção de uma sinterização eficiente (em termos de densificação). Vale comentar que no caso do BCTO uma pequena expansão é detectada em torno de 850 °C, que é devida à reação exotérmica observada nesta temperatura para a formação da fase BCTO (Figura 4.1b).

Com base nestes resultados, e para avaliar o efeito da temperatura de sinterização ( $T_s$ ) nas características (micro)estruturais e propriedades dielétricas dos materiais cerâmicos finais, escolhemos como parâmetros de sinterização para o CCTO  $T_s = 980, 1050$  e  $1100$  °C por 2 h e para o BCTO  $T_s = 960, 980$  e  $1000$  °C por 2 h. Esta escolha foi feita, pois é sabido que no caso do CCTO, por exemplo, as propriedades finais das eletrocerâmicas são fortemente dependentes dos parâmetros empregados durante a sinterização.<sup>13,49,95</sup>

A determinação da densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) dos corpos cerâmicos sinterizados, cujos valores são apresentados na Tabela 4.1, foi realizada por meio do método de Arquimedes. As densidades teóricas obtidas a partir da ficha cristalográfica de cada material são:  $\rho_0^{CCTO} = 5,05$

$\text{g/cm}^3$ ; <sup>41</sup>  $\rho_0^{\text{BCTO}} = 5,81 \text{ g/cm}^3$ .<sup>96</sup> Nota-se que a densidade permaneceu praticamente constante com o aumento da temperatura de sinterização, ficando em torno de 95%.

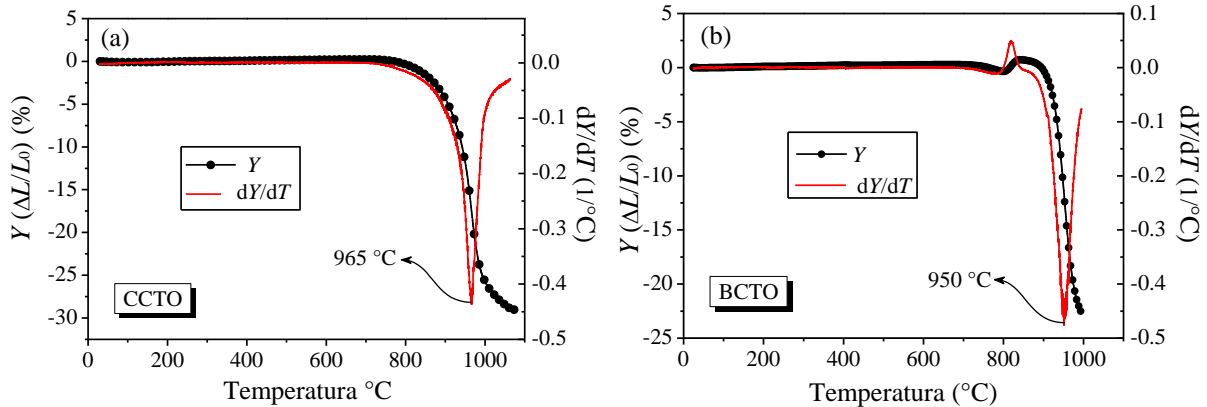


Figura 4.5 - Retração linear (Y) e sua derivada (dY/dT) em função da temperatura para (a) o CCTO e (b) o BCTO. O ponto de inflexão na curva de retração linear, que corresponde à taxa máxima de retração (valor máximo de dY/dT, em módulo) foi 965 °C para o CCTO e 950 °C para o BCTO.

Fonte: Elaborada pela autora.

Geralmente estes materiais são preparados via reação de estado sólido e, para obtenção de cerâmicas densas, a sinterização é realizada em torno de 1100 °C por longos tempos, chegando a 10 h (ou mais) em vários casos.<sup>13,43,47,49,55-57</sup> Um ponto inovador aqui é justamente a redução da temperatura e do tempo de sinterização, que foi possível devido à utilização de uma rota de síntese química que permite uma diminuição significativa do tamanho médio das partículas, proporcionando o aumento da reatividade dos pós devido à elevada área superficial. Isto resulta em maiores taxas de sinterização de acordo com a Equação (2.30), como apresentado na Seção 2.4.

Tabela 4.1 - Densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) e tamanho médio de grãos (TMG) de cerâmicas de CCTO e BCTO sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas ( $T_s$ ) por 2 h.

CCTO			BCTO		
$T_s$ (°C)	$\rho_{rel}$ ( $\pm 1\%$ )	TMG ( $\mu\text{m}$ )	$T_s$ (°C)	$\rho_{rel}$ ( $\pm 1\%$ )	TMG ( $\mu\text{m}$ )
980	95	$1,3 \pm 0,6$	960	95	$1,1 \pm 0,4$
1050	94	$1,3 \pm 0,7$	980	96	$1,6 \pm 0,4$
1100	94	$12 \pm 7$	1000	97	$2,1 \pm 0,9$

Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.2.1.1 Características (micro)estruturais após a sinterização convencional

Esta seção será iniciada com a apresentação dos resultados e discussões referentes ao CCTO; na sequência, os resultados alusivos ao BCTO são também apresentados e discutidos.

Para a caracterização estrutural das cerâmicas, utilizou-se a técnica de difração de raios X (DRX). Na Figura 4.6 são ilustrados os difratogramas de raios X das cerâmicas de CCTO sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas ( $T_s$ ) por 2 h. As medidas foram realizadas em pós obtidos após moagem das cerâmicas em almofariz de ágata. Como esperado, no difratograma do material sinterizado a  $T_s = 980$  °C apenas a fase CCTO foi detectada. Com o aumento da temperatura de sinterização, além da predominância da fase CCTO, é possível notar uma diminuta quantidade de CuO e TiO<sub>2</sub> no gráfico em destaque na Figura 4.6, que é uma amplificação na região  $2\theta$  em que os picos principais destas fases aparecem. A intensidade dos picos que correspondem às fases secundárias aumenta ao passar de  $T_s = 1050$  °C para  $T_s = 1100$  °C, indicando que há uma maior fração volumétrica destas fases com o aumento da temperatura de sinterização.

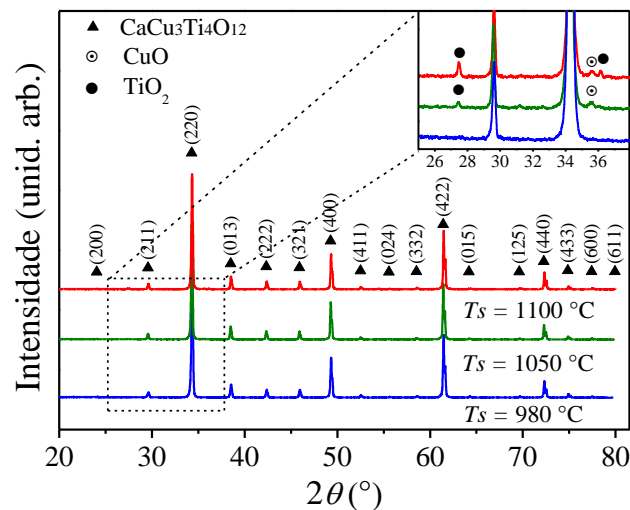


Figura 4.6 - Difratogramas de raios X das cerâmicas de CCTO sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas ( $T_s$ ), sempre com patamar de 2 h. O gráfico em destaque é uma visão ampliada dos dados em ângulos entre 25 e 38 °. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados JCPDS: CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (PDF #01-075-2188), TiO<sub>2</sub> (PDF #01-073-2224) e CuO (PDF #01-089-5898).

Fonte: Elaborada pela autora.

Alguns trabalhos reportam a segregação de uma fase secundária rica em Cu em cerâmicas de CCTO sinterizadas em temperaturas próximas ou acima de 1050 °C, contudo a detecção desta fase por meio de medidas de difração de raios X nem sempre é possível devido à sua pequena fração volumétrica.<sup>13,95</sup> É importante ressaltar que, com o objetivo de aumentar a resolução das medidas, os difratogramas apresentados aqui foram coletados em longa duração (cada medida durou em torno de 10 h), o que possibilitou a detecção de picos de baixa intensidade relacionados a fases secundárias.

Já a caracterização microestrutural foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 4.7 são apresentadas as micrografias obtidas por elétrons

secundários das cerâmicas de CCTO sinterizadas nas diferentes temperaturas ( $T_s$ ) por 2 h. Tratam-se de imagens tanto da superfície (à esquerda) quanto da fratura (à direita), sem nenhum polimento, ataque químico ou térmico. É possível notar a obtenção de cerâmicas densas, corroborando os resultados obtidos a partir do princípio de Arquimedes, apresentados na Tabela 4.1. Nesta tabela estão também os valores de tamanho médio de grãos (TMG) estimados para as cerâmicas, em que a notação  $\pm$  indica a distribuição de tamanhos. Os destaques das figuras são imagens geradas a partir dos elétrons retroespalhados (ER). Imagens formadas a partir do sinal destes elétrons apresentam, dentre outras características, diferença de coloração (contraste) a partir da diferença de composição química, pois o coeficiente de emissão  $\eta$  dos elétrons retroespalhados está diretamente relacionado com o número atômico  $Z$ . Deste modo, átomos com maior  $Z$  apresentam tons mais claros que átomos com menor  $Z$ .<sup>97</sup>

Para a sinterização em  $T_s = 980$  °C (Figuras 4.7a e b) é possível notar que a cerâmica possui distribuição uniforme de grãos e que não há segregação de fases secundárias, cristalinas ou não, nos contornos de grão. Nestas amostras os grãos possuem  $\text{TMG} = 1,3 \pm 0,6$   $\mu\text{m}$ . Com a elevação de  $T_s$  para 1050 °C (Figuras 4.7c e d), o TMG permaneceu essencialmente o mesmo ( $1,3 \pm 0,7$   $\mu\text{m}$ ), mas agora é notado o surgimento de fases secundárias na região intergranular. Pode-se perceber olhando a imagem em destaque na Figura 4.7c que os contornos de grão apresentam uma tonalidade mais clara, que deve ser associada a uma composição diferente pela presença de íons mais pesados, provavelmente o Cu ( $Z = 29$ ), pois possui maior número atômico que o Ti ( $Z = 22$ ) e o Ca ( $Z = 20$ ). Adicionalmente, pode-se observar grãos com composição química diferente, apresentando tonalidade mais escura devida à presença de elementos mais leves. A fase intergranular não foi detectada na imagem da fratura (destaque na Figura 4.7d). Esta detecção de fases secundárias somente na superfície de cerâmicas de CCTO é uma tendência na literatura.<sup>13,95</sup>

Em relação às cerâmicas sinterizadas a  $T_s = 1100$  °C (Figuras 4.7e e f), o tamanho dos grãos aumentou significativamente ( $\text{TMG} = 12 \pm 7$   $\mu\text{m}$ ), o que provavelmente é devido à proximidade da temperatura de sinterização ao ponto de fusão do CCTO (1150 °C, Figura 4.1a). A fase intergranular mais clara é novamente detectada, porém agora não somente na superfície (destaque da Figura 4.7e), mas também no interior (fratura) da amostra (destaque da Figura 4.7f). Além disso, são observados grãos em forma de “bastões”, cuja tonalidade é mais escura. Estas características microestruturais estão de acordo com os resultados de DRX apresentados na Figura 4.6, em que o difratograma do material cerâmico processado a 980 °C apresentou fase única, enquanto que os das cerâmicas sinterizadas a 1050 °C e 1100 °C exibiram picos referentes às fases secundárias CuO e TiO<sub>2</sub>, além da fase CCTO. Porém, é bom lembrar que no

caso da difração de raios X as medidas foram realizadas por meio do método do pó, dando uma informação global do material. Esta é a importância dos resultados apresentados na Figura 4.7, pois são observadas as tendências locais.

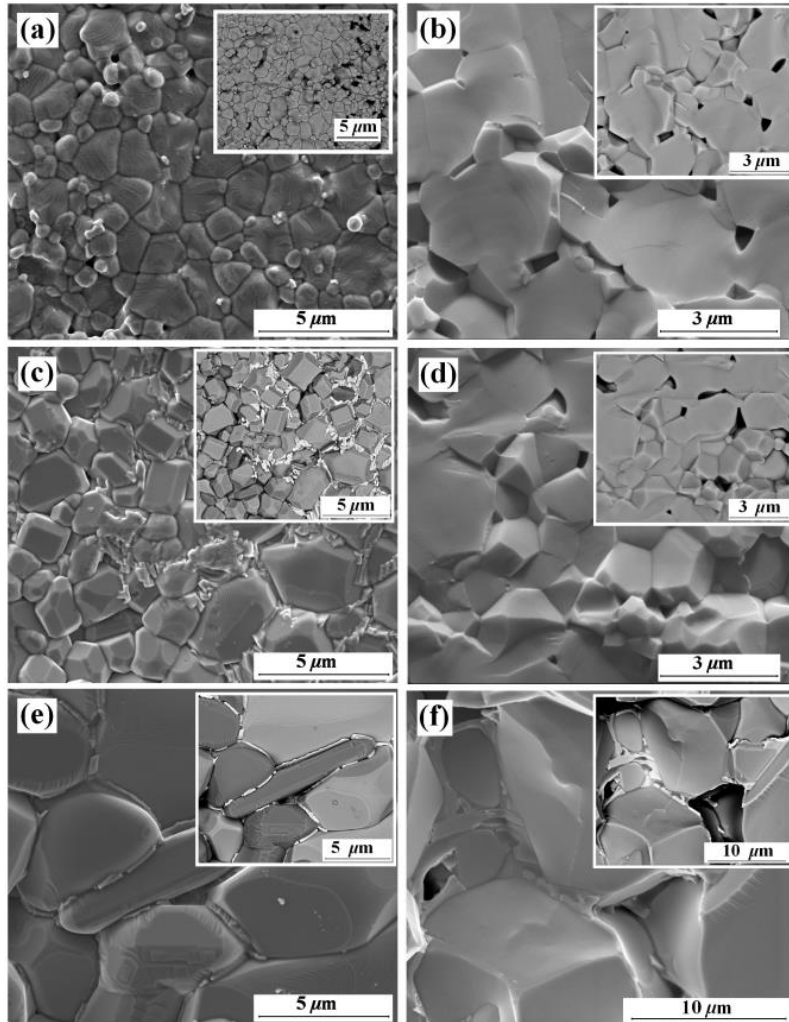


Figura 4.7 - Micrografias por elétrons secundários da superfície (à esquerda) e da fratura (à direita) de cerâmicas de CCTO sinterizadas por 2 h a: (a)-(b) 980 °C; (c)-(d) 1050 °C; (e)-(f) 1100 °C. Os destaques das figuras são imagens geradas por elétrons retroespalhados.

Fonte: Elaborada pela autora.

É por isso que foram realizadas medidas de DRX nas cerâmicas inteiras (e não utilizando o método do pó) sinterizadas a  $T_s = 1100$  °C. As medidas foram novamente de longa duração (10 h de coleta de dados) e realizadas tanto na superfície da amostra (sem nenhum tratamento) quanto no interior da mesma, isto é, após desbastamento até aproximadamente metade da sua espessura inicial. Os resultados são apresentados na Figura 4.8. É possível notar a presença das fases CuO e TiO<sub>2</sub> na superfície da cerâmica, porém no interior da mesma amostra (cerâmica desbastada) estas fases não são evidentes (gráfico em destaque na figura). O motivo deve ser a pequena fração volumétrica destas fases no interior da cerâmica. Lembrando que através da



imagem por elétrons retroespalhados (ER) foi possível a observação de uma fase intergranular no interior do material sinterizado a  $T_s = 1100\text{ °C}$  (Figura 4.7f).

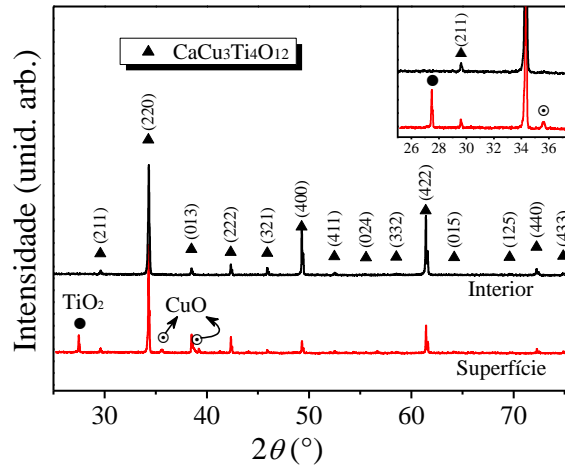


Figura 4.8 - Difratoformas de raios X tanto da superfície quanto do interior de uma cerâmica de CCTO sinterizada convencionalmente a  $1100\text{ °C}$  por 2 h. O gráfico em destaque é uma visão ampliada dos dados em ângulos entre  $25$  e  $38\text{ °}$ . Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados JCPDS:  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (PDF #01-075-2188),  $\text{TiO}_2$  (PDF #01-073-2224) e  $\text{CuO}$  (PDF #01-089-5898).

Fonte: Elaborada pela autora.

A fim de melhor entender as características microestruturais e identificar as fases secundárias indicadas pelas micrografias capturadas por ER, foram efetuadas medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), que permite conduzir uma análise química dos materiais em nível microscópico (microanálise química). Estes estudos foram realizados tanto na superfície quanto no interior (fratura) de cerâmicas sinterizadas a  $T_s = 1050\text{ °C}$  e  $T_s = 1100\text{ °C}$ , Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente. Com esta técnica foi possível confirmar os elementos químicos presentes por meio dos raios X característicos emitidos pela amostra. A partir destes resultados, foi feito um mapeamento (imagens à direita) construído atribuindo-se cores diferentes a cada elemento de interesse (Cu: laranja; Ti: azul; e Ca: verde). Realizou-se tais mapeamentos na região delimitada pelas imagens geradas por ER fornecidas à esquerda de cada um deles.

Iniciando com a superfície de uma cerâmica sinterizada a  $T_s = 1050\text{ °C}$  (Figura 4.9a e b), pode-se notar que a região de contorno de grão, cuja coloração é mais clara na imagem por ER, possui uma fase rica em cobre (região laranja no mapeamento químico). Esta migração de Cu para a região intergranular deixa para trás uma fase rica em Ti, que aparece na forma de grãos (os grãos mais escuros na imagem por ER). Estes resultados corroboram o padrão de DRX medido para uma cerâmica sinterizada a esta temperatura (Figura 4.6), no qual se observou uma quantidade diminuta de  $\text{CuO}$  e  $\text{TiO}_2$ . Pode-se então concluir que a fase secundária que aparece nas interfaces

grão-grão deve ser uma fase do tipo  $\text{Cu}_x\text{O}$  e não uma fase CCTO rica em cobre e que há formação de grãos de  $\text{TiO}_2$ , como consequência da migração de Cu para os contornos de grãos. Ao olhar para o interior das cerâmicas sinterizadas nesta mesma condição (Figura 4.9c e d), é difícil a identificação de heterogeneidade química; contudo, pode-se notar algumas regiões aparentemente mais ricas em Ti (azuis) cercadas por regiões mais alaranjadas (ricas em Cu). Estas regiões são indicadas por setas amarelas na Figura 4.9d.

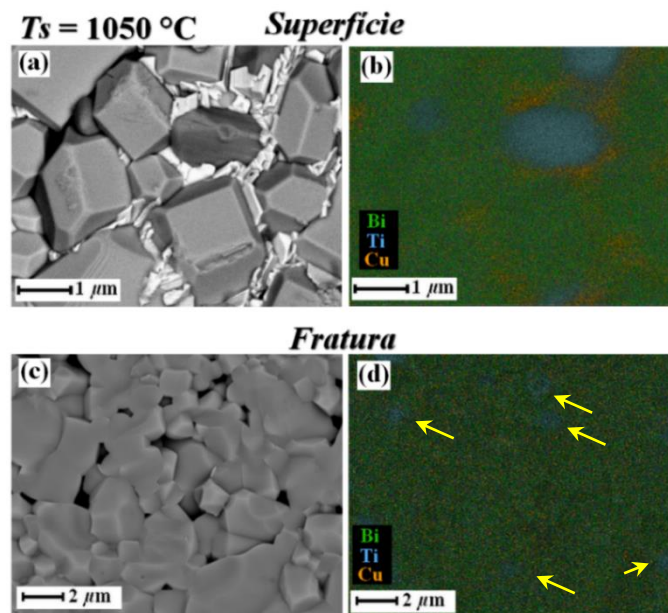


Figura 4.9 - Micrografias por elétrons retroespalhados (à esquerda) e mapeamento químico por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (à direita) realizados tanto (a)-(b) na superfície quanto (c)-(d) na fratura de cerâmicas de CCTO sinterizadas a  $T_s = 1050\text{ °C}$  por 2 h. As setas amarelas indicam regiões em que pode haver um excesso de Ti.

Fonte: Elaborada pela autora.

No caso da superfície de cerâmicas sinterizadas a  $T_s = 1100\text{ °C}$  (Figuras 4.10a e b), observa-se um comportamento semelhante ao da superfície das cerâmicas sinterizadas a  $1050\text{ °C}$  em que um excesso de cobre (região laranja) está presente nos contornos de grão, enquanto que os grãos mais escuros possuem um excesso de Ti (região azul). O mais importante é que no interior deste material cerâmico sinterizado a  $T_s = 1100\text{ °C}$  (Figuras 4.10c e d) nota-se, agora claramente, uma região de contorno com segregação de  $\text{Cu}_x\text{O}$ , ainda que no padrão de DRX correspondente a esta região (interior), para uma cerâmica sinterizada na mesma condição, apenas a fase CCTO tenha sido detectada (Figura 4.8). Como mencionado anteriormente, o surgimento destas fases secundárias durante a sinterização do CCTO tem sido reportado na literatura, cuja detecção quase sempre é feita somente na superfície das amostras.<sup>13,95</sup> Aqui mostramos que esta heterogeneidade química existe ao longo do volume do material em uma concentração que pode estar abaixo ou próximo ao limite de detecção das técnicas utilizadas (DRX ou EDX). Dentre outras razões, acreditamos

que a acumulação destas fases majoritariamente na superfície das cerâmicas se deva, provavelmente, a um efeito de capilaridade durante a sinterização em altas temperaturas.

Logicamente, uma hipótese para o surgimento de fases ricas em Cu e Ti poderia ser um desvio de estequiometria ainda durante a síntese dos pós. Porém, neste trabalho acreditamos que este não seja o caso. Como foi visto, nas cerâmicas sinterizadas em mais baixa temperatura  $T_s = 980\text{ }^\circ\text{C}$ , somente a fase cristalina CCTO é observada e as fases CuO e  $\text{TiO}_2$  somente aparecem após tratamento térmico em maiores temperaturas:  $T_s = 1050$  e  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . É importante ressaltar que todas estas amostras foram produzidas com o mesmo pó de partida. Pode-se concluir então que o desvio de estequiometria ocorre, sim, durante a sinterização (e não na síntese) do material, sendo o efeito devido à migração do Cu para as regiões intergranulares em temperaturas elevadas ( $\geq 1050\text{ }^\circ\text{C}$ ).

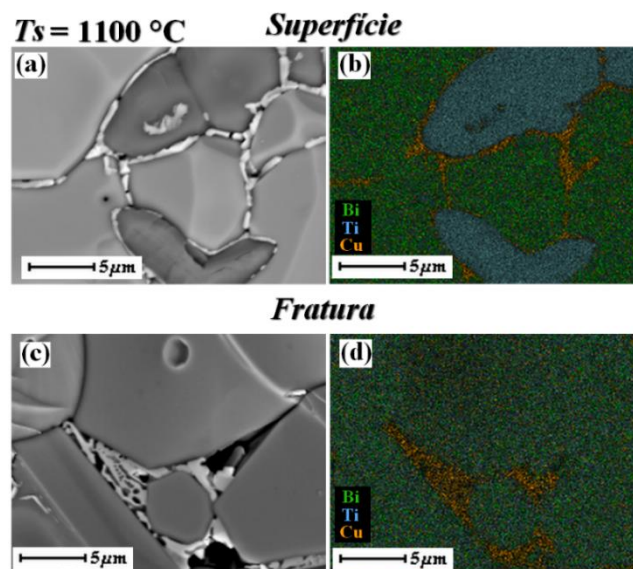


Figura 4.10 - Micrografias por elétrons retroespalhados (à esquerda) e mapeamento químico por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (à direita) realizados tanto (a)-(b) na superfície quanto (c)-(d) na fratura de cerâmicas de CCTO sinterizadas a  $T_s = 1100\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

Fonte: Elaborada pela autora.

Para as caracterizações estruturais do BCTO também foram realizadas medidas de DRX utilizando o método do pó. A Figura 4.11 apresenta os difratogramas de raios X para cerâmicas deste composto sinterizadas em diferentes temperaturas ( $T_s$ ). Uma magnificação na região em que os picos principais das fases intermediárias apareceriam é apresentada em destaque nesta figura. É possível observar que somente picos referentes à fase principal são detectados, indicando que apesar de o pó de partida calcinado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h possuir alguma quantidade de fases intermediárias, durante o processo de sinterização estas fases difundem na matriz de BCTO e as cerâmicas sinterizadas nas diferentes temperaturas apresentam fase cristalina única.

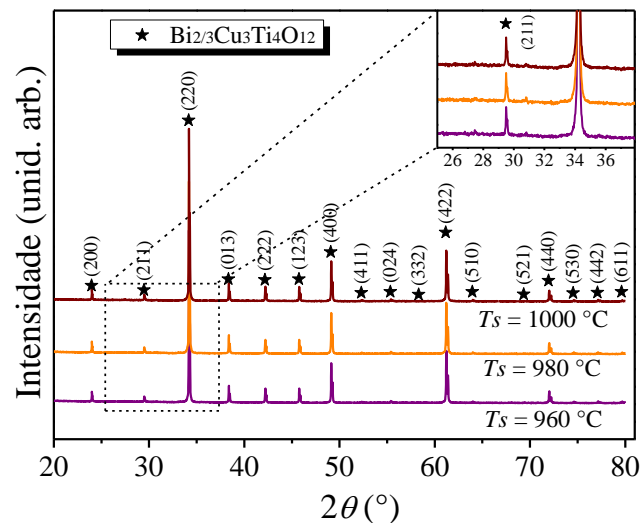


Figura 4.11 - Difratogramas de raios X de cerâmicas de BCTO sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas ( $T_s$ ), sempre com patamar de 2 h. O gráfico em destaque é uma visão ampliada dos dados em ângulos entre 25 e 38 °. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados JCPDS:  $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (PDF #01-080-1343).

Fonte: Elaborada pela autora.

Realizou-se também a caracterização microestrutural das cerâmicas de BCTO sinterizadas nas temperaturas  $T_s$  já indicadas. As imagens geradas por meio dos elétrons secundários são apresentadas na Figura 4.12. À esquerda estão as imagens da superfície das cerâmicas após polimento e ataque térmico; tais tratamentos foram necessários para uma visualização clara dos grãos neste material. Já à direita encontram-se as imagens da fratura (sem nenhum tratamento térmico ou polimento). Como pode ser visto, as cerâmicas apresentaram-se densas, corroborando mais uma vez os altos valores de densidade final medidos (dados da Tabela 4.1). Diferentemente do CCTO, não houve variação significativa da microestrutura com a temperatura de sinterização para o BCTO. O tamanho médio de grãos (TMG) apresentou somente um pequeno aumento com o aumento da temperatura de sinterização: 1,1  $\mu\text{m}$  para  $T_s = 960$  °C (Figuras 12a e b), 1,6  $\mu\text{m}$  para  $T_s = 980$  °C (Figuras 12c e d) e 2,1  $\mu\text{m}$  para  $T_s = 1000$  °C (Figuras 12e e f). Um comportamento semelhante é observado na Ref. (57) para o BCTO sintetizado por reação de estado sólido e sinterizado em temperaturas variando de 960 a 1040 °C, que apresentaram TMG de 2–3  $\mu\text{m}$ , independentemente da temperatura de sinterização. Deste modo, pode-se concluir que as características microestruturais do BCTO são menos influenciadas por  $T_s$  quando comparado ao CCTO, pelo menos no intervalo de temperaturas de sinterização explorado aqui.

Os destaques da Figura 4.12 são micrografias geradas por meio do sinal ER. A partir destas imagens é possível observar, em todas as amostras, uma fase intergranular levemente mais escura quando comparada aos grãos. Esta fase deve ser associada a elementos mais leves

(menor número atômico,  $Z$ ). Neste composto (BCTO) os cátions presentes são: Ti ( $Z = 22$ ), Cu ( $Z = 29$ ) e Bi ( $Z = 83$ ). Nas imagens de fratura, é possível notar a presença de regiões intergranulares com segregação desta fase de coloração mais escura nas amostras, por exemplo, sinterizadas a  $T_s = 960\text{ °C}$  (destaque da Figura 4.12b) e  $T_s = 980\text{ °C}$  (destaque da Figura 4.12d). Além disso, na cerâmica sinterizada a  $T_s = 1000\text{ °C}$ , aparentemente há grãos em forma de “bastão”, também com tonalidade mais escura, indicando novamente presença de elementos mais leves. Os resultados apresentados a seguir permitem discutir sobre estas variações químicas locais.

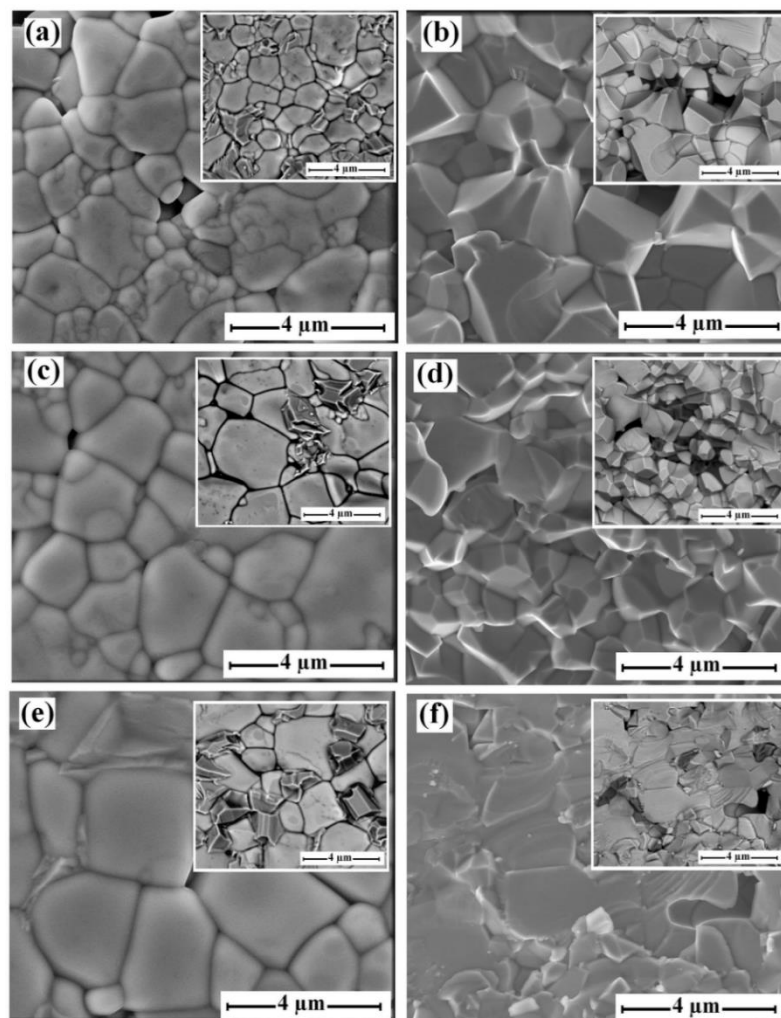


Figura 4.12 - Micrografias por elétrons secundários da superfície (à esquerda) e da fratura (à direita) de cerâmicas de BCTO sinterizadas por 2 h a: (a)-(b)  $960\text{ °C}$ ; (c)-(d)  $980\text{ °C}$ ; (e)-(f)  $1000\text{ °C}$ . Os destaques das figuras são imagens geradas por elétrons retroespalhados.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os difratogramas de raios X obtidos pelo método do pó (Figura 4.11) indicaram que as cerâmicas de BCTO apresentam fase única, porém por meio das micrografias pôde-se comprovar que há heterogeneidade química nestas amostras. Deste modo, na tentativa de

detectar fases secundárias, realizou-se medidas de longa duração tanto na superfície da cerâmica sinterizada a, por exemplo,  $T_s = 980\text{ °C}$  quanto no interior da mesma após desgastá-la até aproximadamente metade da sua espessura inicial. Os resultados são apresentados na Figura 4.13, na qual observa-se claramente, no difratograma da superfície da cerâmica, picos referentes à fase CuO, além da fase principal. Já no interior desta amostra apenas a fase BCTO foi detectada.

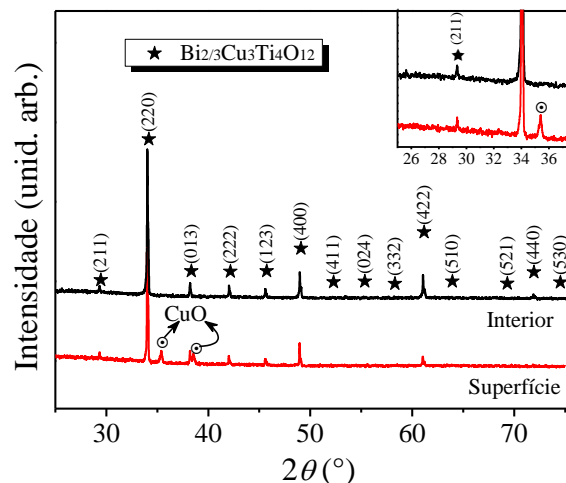


Figura 4.13 - Difratogramas de raios X tanto da superfície quanto do interior de uma cerâmica de BCTO sinterizada convencionalmente a  $980\text{ °C}$  por 2 h. O gráfico em destaque é uma visão ampliada dos dados em ângulos entre 25 e  $38\text{ °}$ . Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados JCPDS:  $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (PDF #01-080-1343) e CuO (PDF #01-089-5898).

Fonte: Elaborada pela autora.

Para melhor entender a heterogeneidade química deste composto também foi realizado mapeamento composicional por EDX numa cerâmica sinterizada a  $T_s = 1000\text{ °C}$  tanto na superfície após polimento e ataque térmico (Figuras 14a e b) quanto na fratura (Figuras 14c e d). As imagens à direita são os mapeamentos, já aquelas à esquerda são imagens por ER da região na qual o mapeamento foi realizado. Analisando primeiramente os resultados obtidos para a superfície, é possível concluir que a fase intergranular levemente mais escura, detectada na imagem por ER (Figura 14a), está relacionada à presença de uma fase rica em Cu (região laranja na Figura 14b). Esta observação corrobora os resultados de DRX obtidos para a superfície de uma cerâmica sinterizada na mesma condição, cujo difratograma apresentou picos referentes à fase CuO (Figura 4.13). Já na fratura é possível observar grãos com tonalidade mais escura na imagem por ER (Figura 14b), fase esta que, a partir do mapeamento, está relacionada à uma região rica em Ti (região azul na Figura 14d). Ainda na Figura 14d, pode-se perceber regiões intergranulares ricas em Cu (indicadas por setas amarelas).

Para o BCTO, como se partiu de um pó ainda com fases intermediárias, seria possível que a detecção de fases secundárias estivesse relacionada com a difusão incompleta destas fases (intermediárias) na matriz do composto. No entanto, acreditamos que este não seja o caso, uma vez que o comportamento observado é equivalente àquele para o CCTO sinterizado em maiores temperaturas ( $\geq 1050$  °C). Deste modo, em analogia ao CCTO, pode-se inferir que há uma migração de Cu para as regiões intergranulares, deixando para trás uma fase rica em Ti.

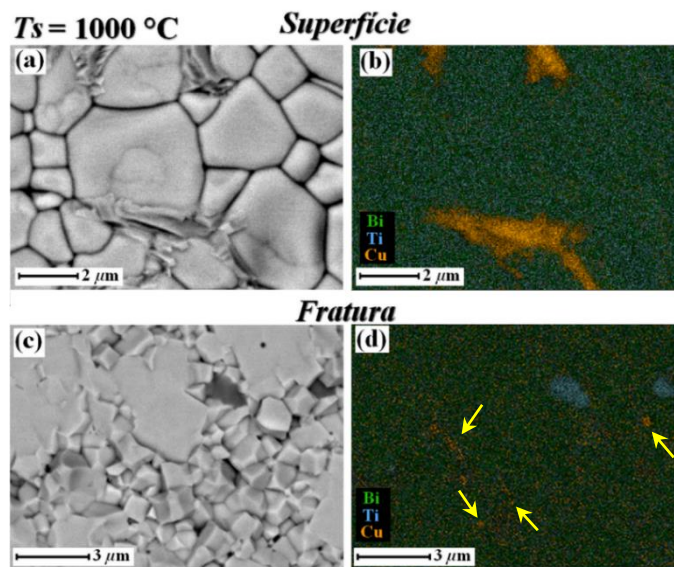


Figura 4.14 - Micrografias por elétrons retroespalhados (à esquerda) e mapeamento químico por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (à direita) realizados tanto (a)-(b) na superfície quanto (c)-(d) na fratura de cerâmicas de BCTO sinterizadas a  $T_s = 1000$  °C por 2 h. As setas amarelas indicam regiões em que há excesso de Cu.

Fonte: Elaborada pela autora.

Ao nosso conhecimento, não há na literatura relatos de heterogeneidade química observada em cerâmicas de BCTO, sendo apresentadas aqui as primeiras evidências experimentais. Do ponto de vista elétrico, cerâmicas tanto de CCTO quanto de BCTO possuem, comprovadamente, grãos semicondutores e contornos de grão isolantes, formando uma estrutura do tipo IBLC (do inglês, *Internal barrier layer capacitor*).<sup>12,55-57</sup> A migração de Cu da região do interior do grão para as interfaces é acreditada ser um fator importante para a formação desta estrutura.<sup>13,49,95</sup> Deste modo, aqui mostramos que cerâmicas de ambos os compostos exibem tal heterogeneidade química, o que deve contribuir para o entendimento da própria formação e desenvolvimento da “heterogeneidade elétrica” em cerâmicas destes materiais, como será discutido na Seção 4.2.1.3.

#### 4.2.1.2 Resposta dielétrica à temperatura ambiente após sinterização convencional

Uma vez que as propriedades dielétricas das cerâmicas da família ACTO são de interesse prático devido à possível aplicação destes materiais em dispositivos eletroeletrônicos, realizou-se a caracterização dielétrica destes materiais. Nesta ocasião são apresentados e discutidos os resultados à temperatura ambiente para as cerâmicas sinterizadas convencionalmente. A Figura 4.15 apresenta tanto a parte real da permissividade relativa (ou constante dielétrica,  $\epsilon'$ ) (Figuras 4.15a e b) quanto a tangente de perda  $tg\delta$  (Figuras 4.15c e d) em função da frequência para todas estas cerâmicas. Para uma melhor comparação, os valores extraídos em 1 e 10 kHz são apresentados na Tabela 4.2. De um modo geral, é possível observar que a temperatura de sinterização afetou de maneira mais significativa as propriedades dielétricas das cerâmicas de CCTO (Figuras 4.15a e c) do que as de BCTO (Figuras 4.15b e d).

Iniciando com o caso do CCTO, é bom assinalar que cerâmicas deste material normalmente exibem o fenômeno de constante dielétrica gigante (CDG), próximo à temperatura ambiente, que deve ser atribuída a efeitos extrínsecos, referentes à contribuição dos contornos de grão e/ou interface eletrodo-material, por exemplo. Geralmente,  $\epsilon'$  exibe um platô quase independente da frequência no intervalo de 10 a  $10^5$  Hz, que é dominado pela resposta dos contornos de grão.<sup>12,43,95</sup> Este é o comportamento observado aqui para cerâmicas sinterizadas a  $T_s = 1100$  °C. Já cerâmicas sinterizadas a  $T_s = 980$  °C também apresentam  $\epsilon'$  quase independente da frequência no intervalo medido, porém com valor bem inferior, da ordem de  $10^2$ . Esta resposta dielétrica deve ser atribuída a contribuição volumétrica dos grãos, pois o valor de  $\epsilon'$  é consistente com os valores medidos experimentalmente neste material para a resposta desta microrregião (grãos). No entanto, a resposta dos grãos geralmente é acessada em temperaturas abaixo de 100 K.<sup>12-13</sup> Nas cerâmicas sinterizadas a  $T_s = 1050$  °C é possível observar uma dispersão dielétrica (de aproximadamente 1 ordem de magnitude) entre dois platôs. Esta dispersão é acompanhada por uma relaxação dielétrica, que se manifesta como um pico na tangente de perda entre aproximadamente  $10^2$  e  $10^4$  Hz. Este é o cenário típico de respostas dielétricas moduladas por polarização do tipo Maxwell-Wagner em meios dielétricos heterogêneos,<sup>55-56</sup> como será discutido na seção seguinte. De volta à parte real da permissividade para este caso, os valores de ambos os platôs são  $> 10^3$  e, portanto, também devem ser atribuídos a efeitos extrínsecos. Lembrando que quando se trata dos materiais da família ACTO, efeitos extrínsecos referem-se aqueles não relacionados aos grãos.

A observação de uma resposta dielétrica predominantemente dos grãos ( $T_s = 980$  °C) ou de efeitos extrínsecos, tais como contornos de grão e/ou interface eletrodo-material ( $T_s =$



1050 °C e 1100 °C) pressupõe mudança nas propriedades dielétricas intrínsecas e, conseqüentemente, da frequência de relaxação dos grãos. Esta observação é ainda mais evidenciada com o fato de as cerâmicas sinterizadas a  $T_s = 980$  °C e  $T_s = 1050$  °C, cujos TMG são similares (ver Tabela 4.1), possuírem diferenças extremas entre os valores de permissividade. Os detalhes à respeito destas mudanças são discutidos na próxima seção, na qual são separadas as respostas referentes a cada microrregião, tornando possível a proposição de um mecanismo para o surgimento da CDG nestes materiais.

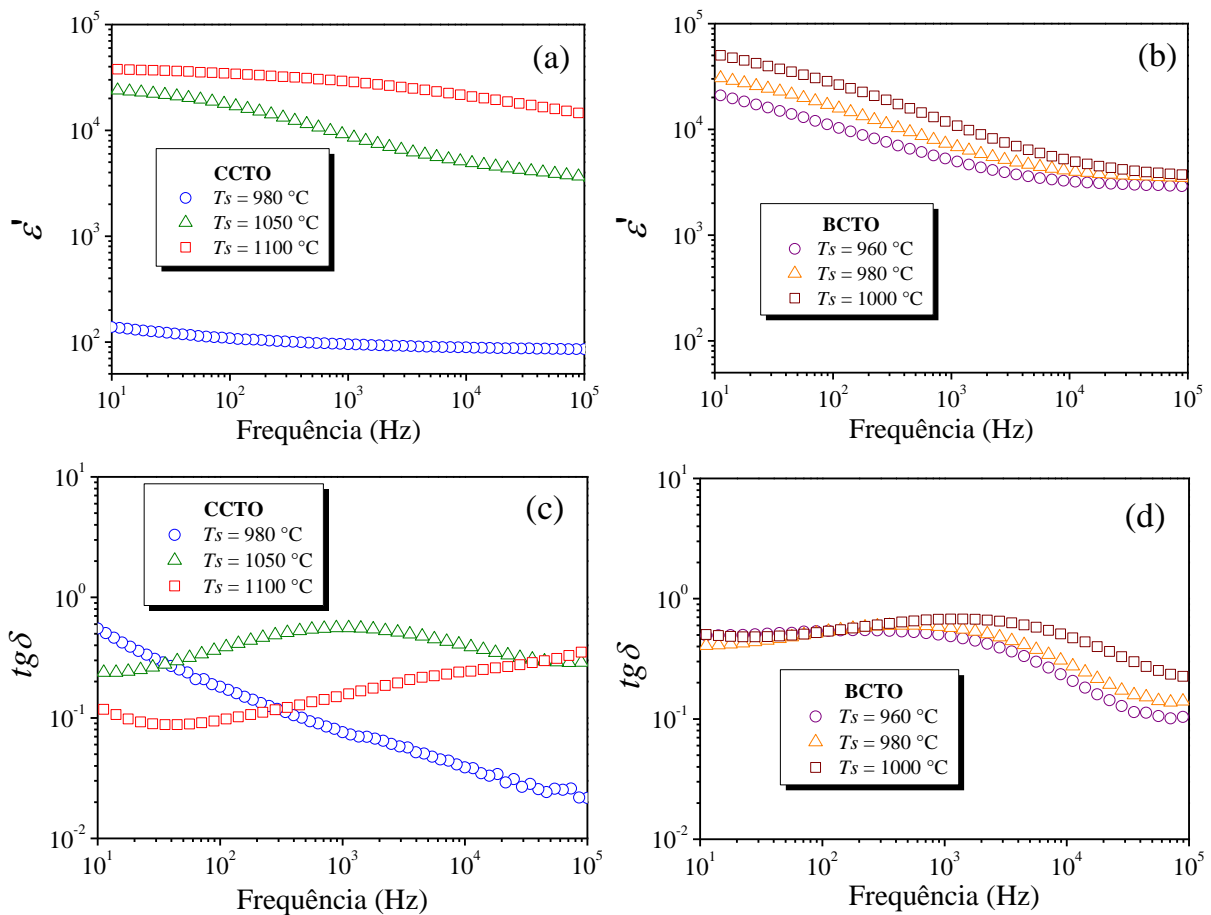


Figura 4.15 - (a)-(b) Constante dielétrica  $\epsilon'$  e (c)-(d) tangente de perda  $tg\delta$  em função da frequência, medidas à temperatura ambiente, em cerâmicas de (a)-(c) CCTO e (b)-(d) BCTO sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas ( $T_s$ ) por 2 h.

Fonte: Elaborada pela autora.

Analisando-se agora as cerâmicas de BCTO, é possível notar que elas apresentam comportamento qualitativo semelhante para todos os valores de  $T_s$  (Figuras 4.15b e d). Este comportamento é mais próximo àquele do CCTO sinterizado a  $T_s = 1050$  °C (Figuras 4.15a e c). Em outras palavras, de altas para baixas frequências é possível observar nestas amostras de BCTO uma dispersão dielétrica de aproximadamente uma ordem de grandeza entre dois platôs, acompanhada de um pico de relaxação dielétrica na tangente de perda. Estas respostas

dielétricas (tanto em altas quanto em baixas frequências) devem ser atribuídas a efeitos extrínsecos, uma vez que  $\varepsilon' > 10^3$ .

Tabela 4.2 - Constante dielétrica ( $\varepsilon'$ ) e tangente de perda ( $tg\delta$ ), medidas à temperatura ambiente, em 1 e 10 kHz para cerâmicas de CCTO e BCTO sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas ( $T_s$ ) por 2 h.

<b>CCTO</b>				
$T_s$ (°C)	$\varepsilon'$ (1 kHz)	$\varepsilon'$ (10 kHz)	$tg\delta$ (1 kHz)	$tg\delta$ (10 kHz)
980	95	90	0,08	0,04
1050	9000	5000	0,56	0,40
1100	29000	21000	0,24	0,15
<b>BCTO</b>				
$T_s$ (°C)	$\varepsilon'$ (1 kHz)	$\varepsilon'$ (10 kHz)	$tg\delta$ (1 kHz)	$tg\delta$ (10 kHz)
960	5119	3226	0,50	0,22
980	7075	4040	0,58	0,29
1000	11328	5088	0,68	0,49

Fonte: Elaborada pela autora.

Exceto para o caso do CCTO sinterizado a  $T_s = 980$  °C, para acessar as propriedades dielétricas dos grãos (em todos os outros casos), dentro da faixa de frequências utilizada aqui (0,1-10<sup>6</sup> Hz), foi necessário realizar medidas em temperaturas abaixo da temperatura ambiente, como apresentado e discutido a seguir.

#### 4.2.1.3 Espectroscopia (di)elétrica e constante dielétrica gigante (CDG)

Para um estudo mais completo e aprofundado da resposta (di)elétrica destes materiais foi necessário a realização de medidas em várias temperaturas, o que permite acessar a contribuição de diferentes microrregiões do material cerâmico na janela (faixa de frequência) de observação, dependendo da temperatura. Isto é possível porque a frequência de relaxação ( $\omega = 1/RC$ ) de cada processo elétrico envolvido é dependente da temperatura, uma vez que a resistência é termicamente ativada.<sup>2,3</sup>

As análises serão iniciadas com o caso do CCTO, cujas propriedades dielétricas apresentaram alta dependência com a temperatura de sinterização ( $T_s$ ). Os dados das propriedades (di)elétricas deste material após sinterização a  $T_s = 980$  °C são apresentados na Figura 4.16, utilizando diferentes formalismos. Na Figura 4.16a-b são apresentados os espectros experimentais de resistividade (impedância corrigida pelo fator geométrico da amostra) no plano complexo, nos quais cada ponto corresponde à medida da impedância em uma frequência diferente. Quando as medidas foram realizadas de 201 a 348 K (Figura 4.16a) nota-se apenas um semicírculo; nestas temperaturas, o processo de relaxação ( $\omega = 2\pi f_0$ ) de uma segunda

microrregião está fora do intervalo de frequências utilizado nas medidas ( $0,1-10^6$  Hz), uma vez que a partir de 372 K é possível notar o surgimento de um segundo semicírculo em menores frequências (Figura 4.16b). Com o aumento da temperatura de medida, a resistência de ambas as microrregiões (arco dos semicírculos) diminui, comportamento esperado para a maioria dos materiais cerâmicos.<sup>1-3,34,36</sup>

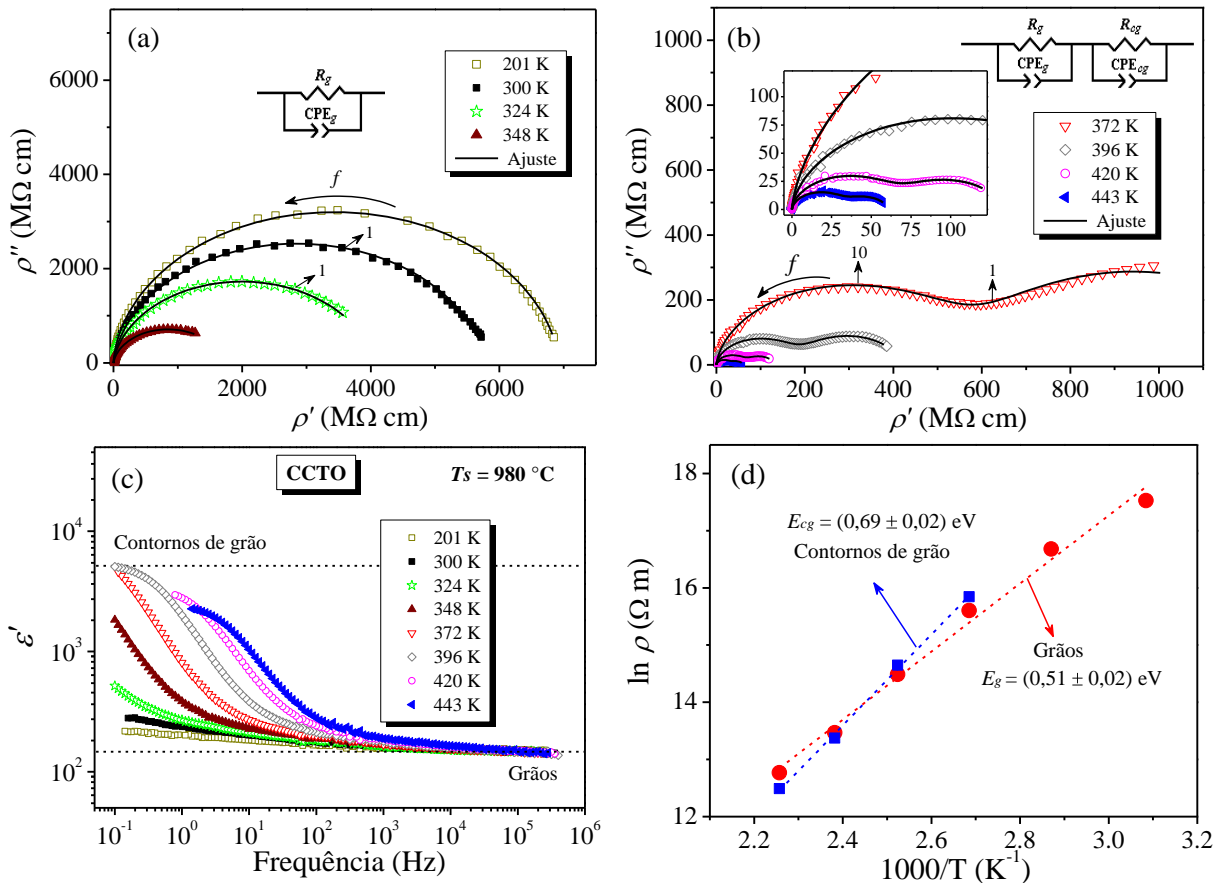


Figura 4.16 - Espectroscopia (di)elétrica do CCTO sinterizado convencionalmente a  $T_s = 980$  °C. (a)-(b) Diagramas de resistividade no plano complexo medidos em diferentes temperaturas, nos quais a posição da frequência em 1 e 10 Hz é indicada; (c) parte real da permissividade relativa ( $\epsilon'$ ) em função da frequência medida em diferentes temperaturas (as linhas tracejadas são apenas guia para os olhos); e (d) gráfico do tipo Arrhenius para as resistividades dos grãos e dos contornos de grão, no qual o valor da energia de ativação para cada microrregião é apresentado, com o erro relacionado ao ajuste matemático. Dimensões da amostra: área do eletrodo 8,81 mm<sup>2</sup>; espessura da cerâmica 0,95 mm.

Fonte: Elaborada pela autora.

Em termos de circuitos equivalentes, o comportamento apresentado reproduz muito bem o que é esperado de acordo com o modelo *brick-layer* reduzido a uma associação em série, como apresentado na Seção 2.2. Neste modelo, a eletrocerâmica é idealmente representada por um circuito consistindo de dois elementos *RC*-paralelo associados em série, cada bloco representando uma determinada microrregião do material. Ainda como apresentado na Seção

2.2, geralmente os dados experimentais de impedância não são modelados por elementos  $RC$  ideais, porque os sistemas reais apresentam espectros de impedância com semicírculos descentralizados. Este deslocamento ocorre pois há uma distribuição dos tempos de relaxação, que pode ser levado em conta pela substituição do capacitor ideal por um elemento de fase constante (CPE - do inglês, *constant phase element*).<sup>34</sup> Neste trabalho, os valores do fator de descentralização dos semicírculos ( $\Psi$ ) ficaram relativamente próximos de 1 (0,79-0,99).

Os ajustes obtidos a partir da simulação dos circuitos equivalentes também são ilustrados nas Figuras 4.16a-b. Os valores estimados para as capacitâncias, a partir destes ajustes, foram de  $2 \cdot 10^{-11}$  F e  $2 \cdot 10^{-9}$  F, para os semicírculos em altas e baixas frequências, respectivamente. Portanto, pelo critério da magnitude das capacitâncias, a resposta elétrica que aparece em altas frequências deve ser associada ao volume do material (grãos), enquanto que aquela em baixas frequências é relacionada aos contornos de grão.<sup>1,36</sup> Até o momento a grande maioria dos trabalhos reportam que cerâmicas de CCTO apresentam grãos semicondutores à temperatura ambiente, com resistividade da ordem de  $100 \Omega \text{ cm}$ .<sup>12-13,49</sup> Em contrapartida, obtivemos grãos muito mais resistivos,  $\rho_g = 5800 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ , nesta mesma condição (300 K), para as cerâmicas sinterizadas a  $T_s = 980 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 4.16a). Este resultado é inédito, apesar de existir um trabalho [Ref. (98)] em que a possibilidade deste fato é levantada. O não desenvolvimento de uma fase semicondutora nos grãos para as cerâmicas sinterizadas aqui a  $T_s = 980 \text{ }^\circ\text{C}$  é devido à redução significativa das temperaturas e dos tempos de tratamento (calcinação e sinterização) por causa da utilização de uma rota de síntese química, como será detalhado no final desta seção.

Os espectros no formalismo da permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon'$ ) em função da frequência, medidos em diferentes temperaturas, são apresentados na Figura 4.16c. Nota-se que há uma dispersão dielétrica (nos intervalos de temperatura e frequência medidos) com dois platôs representados pelas linhas tracejadas (que são apenas guia para os olhos). Este comportamento também está de acordo com o modelo *brick-layer* reduzido à associação em série, sendo que os valores dos platôs da capacitância em baixas ( $C_1$ ) e altas ( $C_2$ ) frequências obedecem idealmente as expressões (2.26) e (2.27), apresentadas na Seção 2.2. Em altas frequências a permissividade é dominada pela resposta dielétrica dos grãos, já em menores frequências uma alta permissividade é obtida, pela maior contribuição da resposta dos contornos de grão. Este aumento na capacitância é resultado do desenvolvimento de um processo de *polarização interfacial*, também conhecido como polarização de *Maxwell-Wagner*, que ocorre em materiais que contém uma interface entre duas regiões de diferentes propriedades elétricas (diferentes tempos de relaxação envolvidos), como por exemplo grãos e contornos de

grão em eletrocerâmicas.<sup>34-35</sup> Note que em temperatura ambiente a resposta dielétrica é dominada pelos grãos (em toda a faixa de frequência), como discutido na seção anterior.

Com os valores de  $R$  extraídos a partir dos ajustes utilizando circuitos equivalentes, foram construídas curvas do logaritmo da resistividade ( $\ln\rho$ ) em função do inverso da temperatura ( $1/T$ ), tanto para os grãos quanto para os contornos de grão, como apresentado na Figura 4.16d. Observa-se um comportamento linear (do tipo Arrhenius) para cada microrregião, indicando que em cada uma delas há predominância de somente um processo de condução (no intervalo de temperatura investigado). Os valores de energia de ativação, apresentados na Tabela 4.3, para o processo de condução elétrica dos grãos  $E_g = 0,51$  eV e dos contornos de grãos  $E_{cg} = 0,69$  eV foram muito próximos, indicando que o mecanismo predominante de transporte elétrico deve ser o mesmo e, portanto, não há grande diferença na química de defeitos entre estas duas microrregiões. Além disso, estes valores são próximos aos reportados para a energia de ativação do processo condutivo nos contornos de grão para cerâmicas de CCTO (0,5-0,8 eV).<sup>12-13,49</sup> Por outro lado, os valores de energia de ativação para a condução nos grãos deste material são geralmente uma ordem de grandeza menores (0,01-0,1) eV.<sup>12-13,49</sup>

Tabela 4.3 - Resistividade ( $\rho$ ) e energia de ativação ( $E$ ) para os grãos (índice  $g$ ), casca dos grãos (índice casca) e contornos de grão (índice  $cg$ ) para cerâmicas de CCTO e BCTO sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas ( $T_s$ ) por 2 h.

CCTO						
$T_s$ (°C)	$\rho_g$ em 91 K (M $\Omega$ cm)	$E_g$ (eV)	$\rho_{casca}$ 348 K (M $\Omega$ cm)	$E_{casca}$ (eV)	$\rho_{cg}$ 348 K (M $\Omega$ cm)	$E_{cg}$ (eV)
980	$> 8 \cdot 10^3$	0,51	n/a	n/a	3325*	0,69
1050	0,63	0,073	0,015	0,56	11,5	0,79
1100	0,073	0,055	n/a	n/a	1,2	0,62
BCTO						
$T_s$ (°C)	$\rho_g$ em 91 K (M $\Omega$ cm)	$E_g$ (eV)	$\rho_{casca}$ 348 K (M $\Omega$ cm)	$E_{casca}$ (eV)	$\rho_{cg}$ 348 K (M $\Omega$ cm)	$E_{cg}$ (eV)
980	0,15	0,056	0,006	0,51	0,01	0,53

\*Valor estimado por meio de extrapolação da reta no gráfico de Arrhenius apresentado na Figura 4.16d.

Fonte: Elaborada pela autora.

O mecanismo de condução nos materiais da família ACTO ainda não é totalmente claro. No entanto, os valores de energia de ativação obtidos aqui para o CCTO sinterizado a  $T_s = 980$  °C, tanto para os grãos quanto para os contornos de grãos, estão próximos aos comumente atribuídos à difusão de oxigênio de vacância em vacância (o que equivale a falar em condução por vacâncias de oxigênio) em óxidos com estrutura *perovskita*, como o BaTiO<sub>3</sub>.<sup>14,99</sup> Ainda tratando-se de *perovskitas*, simulações demonstram que as energias associadas à migração das vacâncias de oxigênio estão entre 0,5 eV e 0,9 eV, para diferentes compostos do tipo LaBO<sub>3</sub> ( $B$

= Cr, Mn, Fe, Co), por exemplo, dependendo do grau de interação das vacâncias com outros defeitos da rede ou, simplesmente, com os diferentes íons da rede.<sup>100</sup> Deste modo, deduz-se que a condução por vacâncias de oxigênio pode ser o mecanismo mais provável de condução também no CCTO aqui sinterizado a  $T_s = 980$  °C. Esta suposição, no entanto, não exclui a possibilidade de uma contribuição eletrônica (elétrons ou buracos) aos processos de condução.

As propriedades (di)elétricas para as cerâmicas de CCTO sinterizadas a  $T_s = 1050$  °C foram mais complexas, como discutido a seguir. Na Figura 4.17a é apresentado o espectro da resistividade do material cerâmico no plano complexo, medido em 91 K. É possível concluir que há um semicírculo em altas frequências, sobreposto a uma pequena seção relacionada ao início de um arco referente a uma outra microrregião, cuja frequência de relaxação ( $f_0$ ) está fora da janela de frequências da medida. O valor de capacitância associado ao semicírculo foi de  $2 \cdot 10^{-11}$  F e, portanto, ele está relacionado à resposta dos grãos, que denominamos *núcleo dos grãos*, como será justificado na sequência. O valor estimado para a resistividade desta microrregião foi  $\rho_g = 0,63$  M $\Omega$  cm, 4 ordens de grandeza menor que o medido para a resposta dos grãos das cerâmicas sinterizadas a  $T_s = 980$  °C, como pode ser verificado na Tabela 4.3. A Figura 4.17b apresenta os espectros de resistividade medidos em diferentes temperaturas, nos quais há uma diminuição no diâmetro do semicírculo referente ao núcleo dos grãos, conseqüentemente, da resistividade desta microrregião com o aumento da temperatura em que a medida foi realizada (ver o destaque inferior na Figura 4.17b). A partir de 201 K não é mais possível observar este semicírculo referente ao núcleo dos grãos, aparecendo apenas um intercepto diferente de zero no eixo das abcissas, que corresponde à sua resistência ( $R$ ) (ver o destaque superior na Figura 4.17b). Isto ocorre pois a frequência de relaxação ( $f_0$ ) é maior que a máxima frequência utilizada na medida ( $10^6$  Hz). Pode-se concluir então que a elevação da temperatura de sinterização de  $T_s = 980$  °C para  $T_s = 1050$  °C torna o núcleo dos grãos do CCTO semiconductor. Além disso, como a frequência de relaxação de cada microrregião depende somente de parâmetros intrínsecos, isto é,

$$\omega_{0i} = 2\pi f_{0i} = \frac{1}{R_i C_i} = \frac{1}{\varepsilon_0 \rho_i \varepsilon_i} , \quad (4.1)$$

em que  $\rho_i$  e  $\varepsilon_i$  são, respectivamente, a resistividade e a permissividade relativa da região  $i$  (grãos ou contornos de grão), conclui-se também, pelo fato de o valor da frequência de relaxação dos grãos para cerâmicas sinterizadas a  $T_s = 980$  °C,  $f_{0g} = 1,3$  Hz em 300 K (Figura 4.16a), ser sensivelmente diferente ao obtido para cerâmicas sinterizadas a  $T_s = 1050$  °C ( $f_{0g} > 10^6$  Hz),

que há uma alteração das propriedades intrínsecas (específicas) dos grãos com o aumento da temperatura de sinterização.

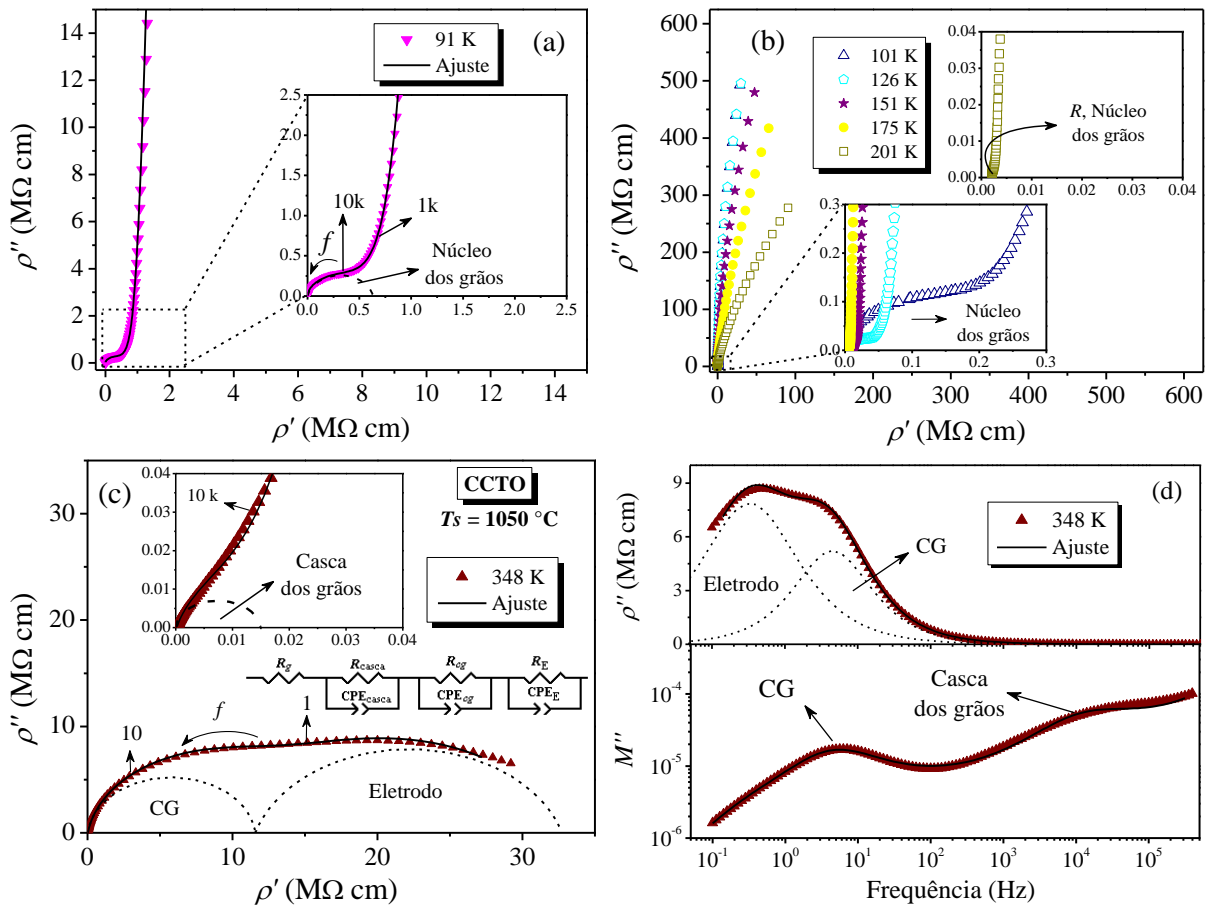


Figura 4.17 - Diagramas de resistividade no plano complexo para a cerâmica de CCTO sinterizada convencionalmente a  $T_s = 1050\text{ }^\circ\text{C}$ , medidos em: (a) 91 K; (b) diferentes temperaturas; e (c) 348 K. Os gráficos em destaque apresentam uma visão ampliada dos dados em altas frequências. A posição de algumas frequências em Hz são indicadas. (d) Partes imaginárias do módulo elétrico ( $M''$ ) e da resistividade ( $\rho''$ ) em função da frequência. Dimensões da amostra: área do eletrodo  $8,81\text{ mm}^2$ ; espessura da cerâmica  $0,80\text{ mm}$ .

Fonte: Elaborada pela autora.

Com medidas realizadas em maiores temperaturas foi possível acessar a resposta (di)elétrica de outras microrregiões para o CCTO sinterizado em  $T_s = 1050\text{ }^\circ\text{C}$ . O comportamento é ilustrativamente apresentado na Figura 4.17c-d, que se refere aos resultados a 348 K. Fica clara a presença de três respostas elétricas, isto é, três semicírculos no espectro da resistividade no plano complexo (Figura 4.17c). Deste modo, para ajustar os dados experimentais foi necessário a utilização de três elementos  $R$ - $CPE$ -paralelo (ilustrado na Figura 4.17c) conectados em série, além da resistência ( $R_g$ ) associada ao núcleo dos grãos (intercepto diferente de zero para a parte real). A identificação da origem microestrutural por trás de cada uma destas respostas elétricas foi realizada utilizando o critério de ordem de grandeza da capacitância associada a cada microrregião.

O semicírculo que aparece em menores frequências, cuja capacitância associada é da ordem de  $10^{-7}$  F, corresponde à interface eletrodo-material e possui maior resistividade, caracterizada por um pico de maior intensidade no gráfico  $\rho''$  vs  $f$  (Figura 4.17d). Estudar o processo de polarização nas interfaces eletrodo-material não foi objetivo deste trabalho, contudo algumas considerações devem ser feitas. A forma da resposta da impedância relacionada à interface entre o eletrodo e o material pode dar informações à respeito das espécies condutoras (íons ou elétrons) dentro da cerâmica. Neste sentido, o fato de a resposta do eletrodo aparecer como um semicírculo (Figura 4.17d) indica que há uma barreira para a transferência de cargas entre o metal eletrodo e o material cerâmico, em outras palavras, há espécies iônicas contribuindo para a condução elétrica do material.<sup>1,101</sup>

O segundo semicírculo (em frequências intermediárias) é associado aos contornos de grão, uma vez que a capacitância estimada é de  $3 \cdot 10^{-9}$  F. Um pico de relaxação correspondente a esta microrregião pode ser visualizado tanto no gráfico de  $\rho''$  quanto de  $M''$  em função da frequência (Figura 4.17d). Finalmente, um terceiro semicírculo com menor resistividade (não sendo possível sua visualização em  $\rho''$  vs  $f$ ) e menor capacitância, manifestando-se como um pico de maior intensidade em  $M''$ , é observado em altas frequências, o valor da capacitância sendo  $4 \cdot 10^{-10}$  F. Este semicírculo está associado à presença de uma fina camada ao redor do núcleo dos grãos (semicondutores), camada a qual denominamos *casca dos grãos*. Os valores de resistividade desta microrregião ( $\rho_{casca}$ ) e também dos contornos de grão ( $\rho_{cg}$ ) estão incluídos na Tabela 4.3.

Os dados no formalismo da parte real da permissividade relativa  $\epsilon'$  para o CCTO sinterizado a  $T_s = 1050$  °C são apresentados na Figura 4.18. Neste caso, diferente das cerâmicas sinterizadas a  $T_s = 980$  °C (Figura 4.16c), fica claro que vários processos de dispersão dielétrica estão presentes, resultando na observação clara de 4 platôs na permissividade, indicados pelas linhas tracejadas. Cada um destes platôs é relacionado a uma das quatro microrregiões identificadas por 4 semicírculos nos gráficos da resistividade no plano complexo (Figura 4.17). O platô de menor permissividade é dominado pela resposta do núcleo dos grãos, enquanto que o segundo é mais influenciado pela resposta dielétrica da casca dos grãos. Em seguida, um platô dominado pela permissividade dos contornos de grão é identificado. Finalmente, é observada também uma alta permissividade que deve ser atribuída à polarização na interface eletrodo-material. Em todos estes casos o aumento na permissividade ocorre devido a um mecanismo de *polarização interfacial* (interfaces aqui identificadas como núcleo-casca dos grãos, casca-contornos de grão e material-eletrodo). Esta polarização ocorre por causa da diferença nas



características elétricas das microrregiões (tempos de relaxação), em outras palavras, quando a frequência é suficientemente baixa para que as cargas migrem até as interfaces mais resistivas elas são parcialmente bloqueadas, originando a polarização.<sup>34-35</sup> Note que à temperatura ambiente ( $\sim 300$  K) estão presentes dois platôs de permissividade, como apresentado na seção anterior (Figura 4.15a), eles são dominados pela resposta da casca dos grãos (maiores frequências) e dos contornos de grãos (menores frequências).

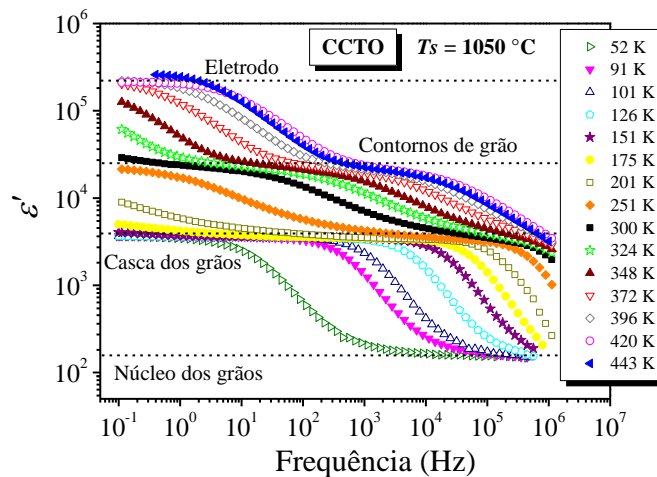


Figura 4.18 - Parte real da permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon'$ ) em função da frequência, medida em diferentes temperaturas, para o CCTO sinterizado convencionalmente a  $T_s = 1050$  °C. As linhas tracejadas são apenas guia para os olhos.

Fonte: Elaborada pela autora.

O gráfico do tipo Arrhenius com as correspondentes energias de ativação obtidas para o núcleo, a casca e os contornos de grão é apresentado na Figura 4.19. O valor obtido para o núcleo dos grãos é  $E_g = 0,073$  eV, sendo uma ordem de grandeza menor que aquele para os grãos nas cerâmicas sinterizadas a  $T_s = 980$  °C (Tabela 4.3), sugerindo que houve alteração no mecanismo de condução elétrica. De fato, este baixo valor de energia de ativação é consistente com os valores comumente reportados para os grãos no CCTO, atribuído a um mecanismo de transporte eletrônico (elétrons ou buracos).<sup>12-13,49</sup> Já os valores de energia de ativação obtidos para a casca que recobre os grãos e para os contornos de grãos são próximos:  $E_{casca} = 0,56$  eV e  $E_{cg} = 0,79$  eV. Estes valores são comparáveis àqueles estimados tanto para os grãos (ainda resistivos) quanto para os contornos de grão no caso do CCTO sinterizado a  $T_s = 980$  °C (Tabela 4.3). Deste modo, em termos de mecanismo de condução, estes valores devem ser consequência de uma contribuição iônica importante. Esta hipótese está de acordo com a observação de um semicírculo referente aos eletrodos, como mencionado anteriormente. Pode-se então concluir que o aumento da temperatura de sinterização de  $T_s = 980$  °C para  $T_s = 1050$  °C provoca uma

significativa mudança na química de defeitos no material cerâmico, resultando na aparição de um núcleo dos grãos distinguível de uma casca dos grãos.

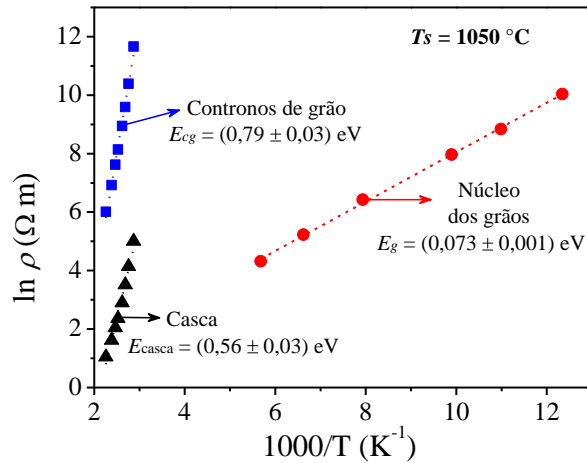


Figura 4.19 - Gráfico de Arrhenius para as resistividades do núcleo dos grãos, da casca que recobre os grãos e dos contornos de grãos para o CCTO sinterizado convencionalmente a  $T_s = 1050$  °C. Os valores de energia de ativação associados as diferentes microrregiões são apresentados, com os erros relacionados ao ajuste matemático.

Fonte: Elaborada pela autora.

Este tipo de estrutura em que o núcleo dos grãos é circundado por uma camada (casca) com características elétricas diferentes, seguida do contorno de grão propriamente, é conhecida como *núcleo-casca* (do inglês, *core-shell*). Cerâmicas com este tipo de estrutura geralmente são produzidas por meio de processamento complexo, com várias etapas de tratamento térmico em diferentes atmosferas.<sup>102-104</sup> Contrariamente, mostramos aqui que no caso do CCTO uma estrutura do tipo núcleo-casca surge em uma única etapa de processamento por meio de energia térmica (temperatura de sinterização), gerando diferenças químicas e, conseqüentemente, elétricas entre os grãos e o seu entorno.

Finalmente, ainda no caso do CCTO, apresenta-se na Figura 4.20a-b os espectros de resistividade no plano complexo, medidos em diferentes temperaturas, para o material sinterizado a  $T_s = 1100$  °C. Em menores temperaturas (Figura 4.20a) é possível observar o semicírculo referente aos grãos semicondutores, com capacitância de  $2 \cdot 10^{-11}$  F. A partir de 200 K (gráfico em destaque) somente um intercepto diferente de zero no eixo das abcissas, referente à resistência destes grãos, é detectado. O espectro medido em 348 K é apresentado na Figura 4.20b, no qual são observados dois semicírculos relacionados aos contornos de grão ( $C = 3 \cdot 10^{-9}$  F) e à interface eletrodo-material (capacitância da ordem de  $10^{-7}$  F). Quando medida em 91 K, a resistividade dos grãos foi  $\rho_g = 0,073$  MΩ cm; já a resistividade dos contornos de grão medida em 348 K foi  $\rho_{cg} = 1,2$  MΩ cm. Ambos os valores de resistividade são uma ordem de

grandeza menor que aquele medido na mesma temperatura para as cerâmicas sinterizadas a  $T_s = 1050\text{ °C}$  (Tabela 4.3).

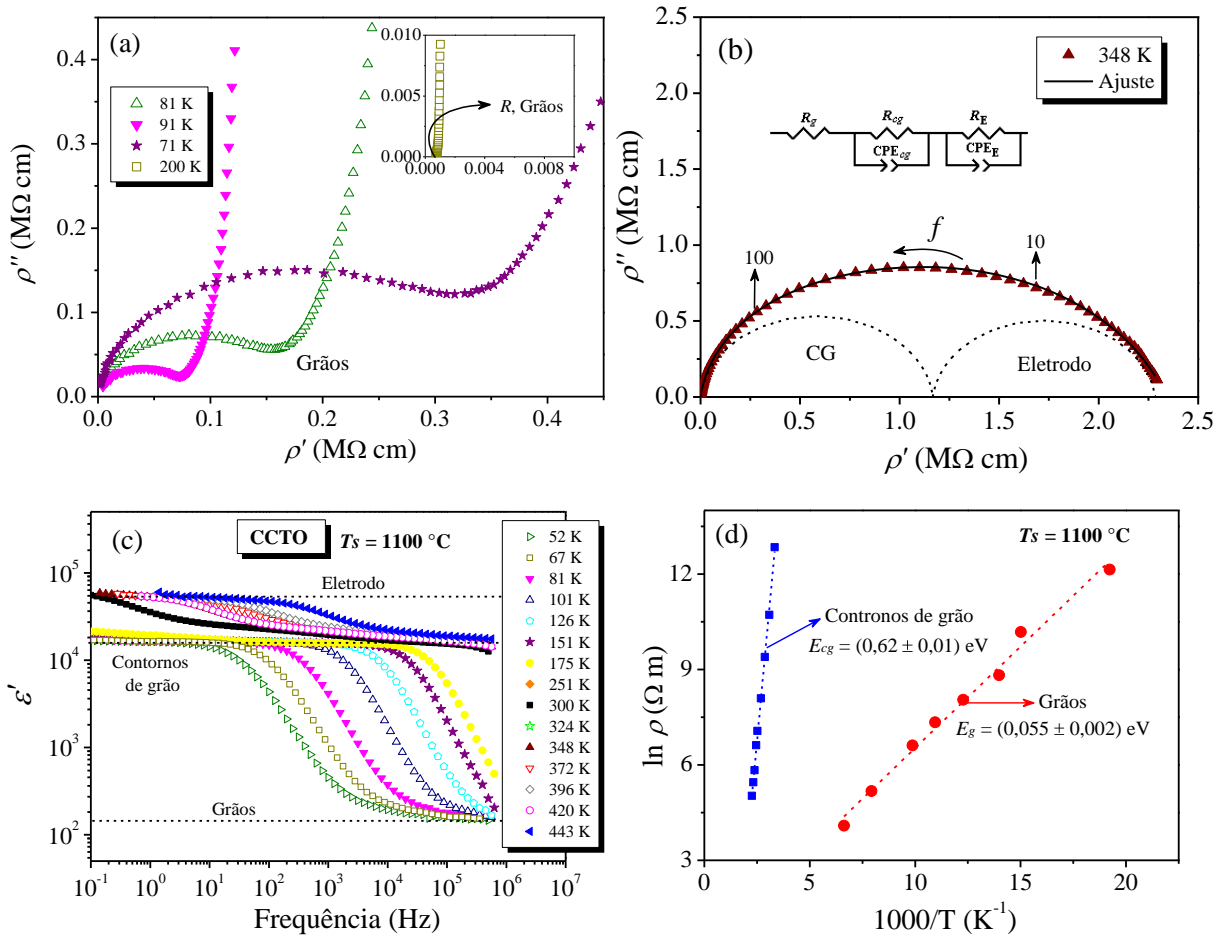


Figura 4.20 - Espectroscopia (di)elétrica do CCTO sinterizado convencionalmente a  $T_s = 1100\text{ °C}$ . (a)-(b) Diagramas da resistividade no plano complexo medidos em diferentes temperaturas; (c) parte real da permissividade relativa ( $\epsilon'$ ) em função da frequência medida em diferentes temperaturas; e (d) gráfico do tipo Arrhenius para a resistividade dos grãos e dos contornos de grão, no qual o valor da energia de ativação para cada microrregião é apresentado, com os erros relacionados ao ajuste matemático. O gráfico em destaque em (a) apresenta uma visão ampliada dos dados em altas frequências medidos em 200 K. Em (b) a posição da frequência em 10 e 100 Hz é indicada. Dimensões da amostra: área do eletrodo  $8,81\text{ mm}^2$ ; espessura da cerâmica  $0,90\text{ mm}$ .

Fonte: Elaborada pela autora.

Ao se comparar os gráficos da resistividade no plano complexo, referentes a medidas realizadas na mesma temperatura (348 K), para as cerâmicas sinterizadas a  $T_s = 1050\text{ °C}$  e  $T_s = 1100\text{ °C}$ , Figuras 4.17c e 4.20b, respectivamente, verifica-se que há alteração da frequência de relaxação dos contornos de grão [dada pela Equação (4.1)] com o aumento da temperatura de sinterização de  $T_s = 1050\text{ °C}$  ( $f_{0cg} = 5\text{ Hz}$ ) para  $T_s = 1100\text{ °C}$  ( $f_{0cg} = 43\text{ Hz}$ ). Deste modo, pode-se concluir que o aumento da temperatura de sinterização atua não somente no sentido de alterar as propriedades intrínsecas (específicas) dos grãos, como mencionado anteriormente, mas também dos contornos de grão.

Os dados no formalismo da permissividade relativa ( $\epsilon'$ ) em função da frequência para o CCTO sinterizado a  $T_s = 1100$  °C são apresentados na Figura 4.20c. Estes espectros são consistentes com a análise dos dados no formalismo da resistividade (Figuras 4.20a e b), observando-se as respostas dielétricas (platôs) referentes aos grãos, aos contornos de grão e à interface eletrodo-material. Note que à temperatura ambiente ( $\sim 300$  K), em altas frequências, a resposta dielétrica é dominada pela permissividade dos contornos de grão, como apresentado na seção anterior (Figura 4.15a). Uma discussão ainda presente na literatura é a respeito da origem da constante dielétrica gigante (CDG) em eletrocerâmicas da família ACTO. Uma das hipóteses é que somente a polarização na interface eletrodo-material seja responsável pela alta permissividade. Aqui mostramos, que apesar desta contribuição poder existir, ela não seria a única responsável pelo surgimento da CDG nestes materiais, especialmente à temperatura ambiente.

Na Figura 4.20d é apresentado o gráfico do tipo Arrhenius, sendo os valores de energia de ativação estimados para a condução elétrica dos grãos e dos contornos de grão de  $E_g = 0,055$  eV e  $E_{cg} = 0,62$  eV, respectivamente. Estes valores são semelhantes aos obtidos para o CCTO sinterizado em  $T_s = 1050$  °C (Tabela 4.3), indicando que o mecanismo predominante de transporte elétrico deve ser o mesmo.

Em relação ao BCTO, os dados (di)elétricos são apresentados na Figura 4.21 para o material sinterizado a  $T_s = 980$  °C. O comportamento, de uma maneira geral, assemelhou-se ao caso do CCTO sinterizado a  $T_s = 1050$  °C. Em menores temperaturas, visualiza-se o semicírculo referente ao núcleo dos grãos (Figura 4.21a). Já em maiores temperaturas, as respostas elétricas referentes à casca dos grãos, aos contornos de grão e ao eletrodo foram identificadas (Figura 4.21b). Perceba que neste caso há uma dificuldade na distinção dos semicírculos, como consequência de um efeito de sobreposição parcial das respostas elétricas. Contudo, ao se analisar os dados no formalismo da parte real da permissividade (Figura 4.21c), nota-se claramente os platôs relacionados ao núcleo e à casca dos grãos em menores temperaturas (indicados pelas linhas tracejadas). Com o aumento da temperatura de medida, percebe-se um aumento da permissividade que está associado à capacitância dos contornos de grão, seguido do platô referente ao eletrodo. A resposta dielétrica dos contornos de grão não se manifesta na forma de um platô bem definido devido à sobreposição parcial com a resposta do eletrodo. As energias de ativação obtidas (Figura 4.21d) estão incluídas na Tabela 4.3 e, como pode ser verificado, são muito semelhantes às determinadas para o CCTO sinterizado em maiores temperaturas ( $T_s \geq 1050$  °C). Conclui-se então que as propriedades (di)elétricas devem ser moduladas pelos mesmos mecanismos em ambos os materiais.

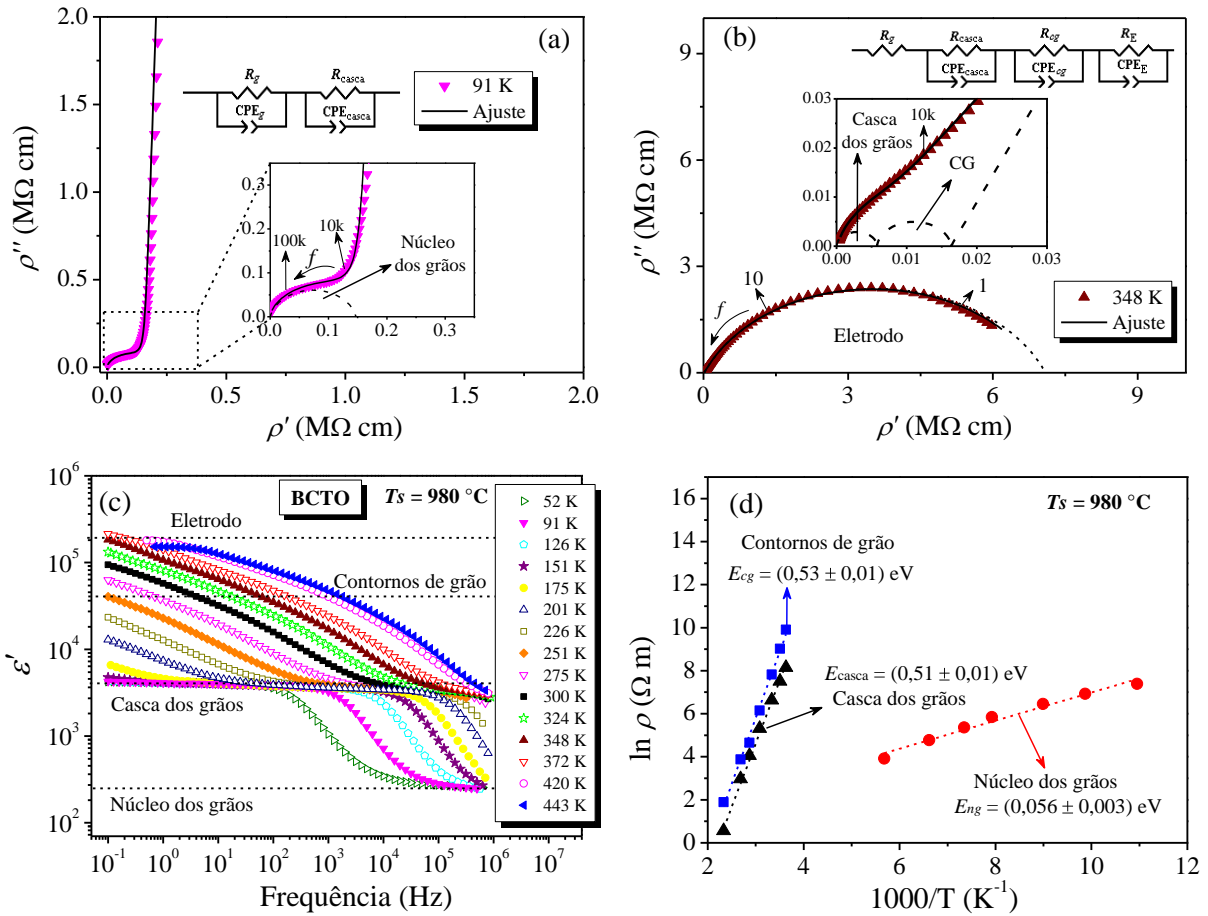


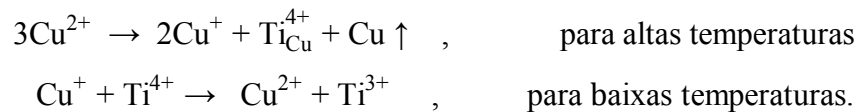
Figura 4.21 - Espectroscopia (di)elétrica para o BCTO sinterizado convencionalmente a  $T_s = 980 \text{ }^\circ\text{C}$ . Diagramas de resistividade no plano complexo medidos em: (a) 91 K; e (b) 348 K. (c) Parte real da permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon'$ ) em função da frequência, medida em diferentes temperaturas; e (d) gráfico do tipo Arrhenius para a resistividade dos grãos e do contorno de grãos, no qual o valor da energia de ativação para cada microrregião é apresentado, com os erros relacionados ao ajuste matemático. Em (a) e (b) a posição de algumas frequências em Hz é indicada. Dimensões da amostra: área do eletrodo  $8,50 \text{ mm}^2$ ; espessura da cerâmica  $0,50 \text{ mm}$ .

Fonte: Elaborada pela autora.

Resumindo, com os resultados de espectroscopia (di)elétrica apresentados até aqui, pode-se concluir que quando sinterizadas em uma temperatura baixa o suficiente ( $T_s = 980 \text{ }^\circ\text{C}$ ) as cerâmicas de CCTO apresentam grãos altamente resistivos que possuem energia de ativação muito semelhante à dos contornos de grão, indicando que os mesmos mecanismos de condução elétrica estão presentes. Este cenário leva à observação de uma baixa permissividade (relacionada à capacitância dos grãos) à temperatura ambiente. Com a elevação da temperatura de sinterização do CCTO de  $980 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ , surge uma fase semicondutora no interior dos grãos (núcleo) das cerâmicas. Porém, há reminiscência da fase resistiva, formando uma casca que recobre o núcleo semicondutor, além do contorno de grão propriamente dito. Este foi também o comportamento observado para o BCTO sinterizado a  $T_s = 980 \text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente, ao se aumentar ainda mais a temperatura de sinterização do CCTO para  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  é observada uma microestrutura elétrica na qual grãos semicondutores são separados por contornos de grãos

resistivos, comportamento geralmente reportado na literatura para cerâmicas deste material, denominado de estrutura IBLC (do inglês, *internal barrier layer capacitor*). Este novo cenário, com presença de grãos semicondutores, faz com que os efeitos de *polarização interfacial* se manifestem à temperatura ambiente, como consequência verifica-se uma constante dielétrica gigante (CDG) nesta temperatura.

Finalmente, os resultados obtidos em termos de propriedades (di)elétricas são consistentes com as análises (micro)estruturais, a partir das quais foi demonstrado que há uma migração termicamente assistida de Cu para as regiões intergranulares das cerâmicas. Segundo Li et al.<sup>50-51</sup> a compensação pela perda de cobre, em elevadas temperaturas, é dada pela redução parcial dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  em  $\text{Cu}^+$  e ocupação parcial dos sítios de Cu por  $\text{Ti}^{4+}$ . Esta redução pode ser revertida sob resfriamento (a deficiência de Cu persiste) por meio da reoxidação do  $\text{Cu}^+$  em  $\text{Cu}^{2+}$ , cuja compensação ocorre pela redução parcial do  $\text{Ti}^{4+}$  em  $\text{Ti}^{3+}$ , formando defeitos negativamente carregados ( $\text{Ti}^{3+}_{\text{Ti}^{4+}}$ , em que  $\text{Ti}^{3+} \equiv \text{Ti}^{4+} + e^-$ ), e, conseqüentemente gerando a semicondutividade dos grãos. Maiores detalhes sobre as reações envolvidas neste modelo, que são brevemente descritas abaixo, foram dados na Seção 2.3.



Deste modo, o surgimento da não-estequiometria e, conseqüentemente, da semicondutividade dos grãos, está estritamente associado à migração de cobre do interior dos grãos para as regiões intergranulares com o aumento na temperatura de sinterização. A consequência na resposta dielétrica é o surgimento de altos valores de permissividade devidos a efeitos de *polarização interfacial* manifestados em temperatura ambiente. Com os nossos resultados é possível entender a comum observação de valores de constante dielétrica gigante (CDG) nestes materiais, uma vez que eles são geralmente processados em elevadas temperaturas e por longos períodos.<sup>13,43,47,49,55-57</sup>

#### 4.2.1.4 Conclusões sobre a sinterização convencional

A partir dos pós de CCTO e BCTO calcinados a 800 °C por 2 h foi possível produzir cerâmicas densas ( $\geq 94\%$ ) em apenas 2 h, aplicando temperaturas mais baixas do que as comumente utilizadas para a sinterização destes materiais, isto é,  $T_s = 980$  °C para o CCTO e  $T_s = 960$  °C para o BCTO. Com o aumento da temperatura de sinterização do CCTO de  $T_s = 1050$  °C para  $T_s = 1100$  °C houve um aumento significativo do tamanho médio de grãos (de

1,3 para 12  $\mu\text{m}$ ), enquanto que para o BCTO um aumento de  $T_s = 960\text{ }^\circ\text{C}$  para  $T_s = 1000\text{ }^\circ\text{C}$  provocou apenas um leve aumento no TMG (de 1,1 para 2,1  $\mu\text{m}$ ). Durante o aquecimento destes compostos há migração de Cu para regiões intergranulares (contornos de grãos e superfície da cerâmica), cuja segregação se dá na forma  $\text{Cu}_x\text{O}$  ( $\chi \rightarrow 1$ ). Como consequência, grãos de composição  $\text{TiO}_2$  são formados. Apesar de ser mais intenso na superfície da cerâmica, logo mais fácil de detectar nesta região, é possível concluir que este é um efeito também volumétrico.

As propriedades dielétricas destes materiais são afetadas pela temperatura de sinterização, especialmente no caso do CCTO. Quando sinterizado em menores temperaturas ( $T_s = 980\text{ }^\circ\text{C}$ ), o CCTO não apresenta CDG à temperatura ambiente, sendo  $\varepsilon'$  da ordem de  $10^2$ , valor típico associado aos grãos deste material. Nesta circunstância observou-se também grãos altamente resistivos. Em todos os outros casos, observou-se altos valores de permissividade  $\varepsilon' > 10^3$ , indicando a ocorrência do fenômeno de constante dielétrica gigante (CDG). Este fenômeno ocorre porque, com o aumento da temperatura de sinterização, uma fase semicondutora emerge no interior dos grãos e cresce em detrimento da fase resistiva. De tal modo que, para  $T_s = 1050\text{ }^\circ\text{C}$ , há o desenvolvimento de uma estrutura do tipo núcleo-casca, em que o núcleo dos grãos é semicondutor e circundado por uma camada resistiva (casca), seguida dos contornos de grão propriamente. Este mesmo comportamento foi observado para o caso do BCTO. Aumentando-se ainda mais  $T_s$  para  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , grãos semicondutores cercados por contornos de grãos resistivos, consistentes com o modelo IBLC utilizado para explicar a CDG nestes materiais, é verificado. Deste modo, a observação de CDG à temperatura ambiente ocorre quando as cerâmicas possuem grãos semicondutores, fazendo com que os efeitos de *polarização interfacial* se manifestem à temperatura ambiente. Do ponto de vista microestrutural, há uma relação estreita entre a migração de Cu para os contornos de grão, em elevadas temperaturas de sinterização, e o surgimento da fase semicondutora. Finalmente, as características microestruturais juntamente com as propriedades dielétricas observadas reforçam o mecanismo de perda de Cu como gerador da semicondutividade dos grãos nestes materiais.

#### 4.2.2 Sinterização a laser

Para a sinterização a laser, utilizou-se um laser de  $\text{CO}_2$  como principal fonte de aquecimento durante o processamento. O procedimento consistiu em manter o feixe de laser fixo, com diâmetro de  $4,6 \pm 0,5\text{ mm}$ , no centro da amostra. Antes da irradiação, as amostras foram pré-aquecidas até  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , a uma taxa de  $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , utilizando uma placa aquecedora

que foi mantida a essa temperatura durante todo o processo de sinterização. Após este pré-aquecimento, a densidade de potência do laser ( $P$ ) foi elevada a uma taxa linear de  $0,01 \text{ W/mm}^2\text{s}$  até atingir  $0,28 \text{ W/mm}^2$  (o que significa temperaturas por volta de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , como será mostrado), permanecendo neste valor por 15 s. Este primeiro estágio teve como objetivo diminuir o gradiente térmico inicial na amostra, evitando danos (trincas) relacionados ao choque térmico, além de proporcionar a evaporação do ligante orgânico. Em seguida, a densidade de potência foi elevada a uma taxa linear de  $0,03 \text{ W/mm}^2\text{s}$  até o valor máximo de densidade de potência ( $P_{max}$ ), mantido por 30 s. Após a irradiação da primeira face, a amostra foi virada e todo o processo foi repetido para a outra face da cerâmica, resultando em um aquecimento efetivo de 60 s em  $P_{max}$ .

Com o objetivo de otimizar os parâmetros do laser necessários para obter uma alta densificação, realizou-se um estudo preliminar da dependência da densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) final com a  $P_{max}$  aplicada durante a sinterização. Os resultados são apresentados na Figura 4.22 (as densidades teóricas são:  $\rho_0^{CCTO} = 5,05 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_0^{BCTO} = 5,81 \text{ g/cm}^3$ ).<sup>96</sup> Como pode ser visto,  $\rho_{rel}$  aumenta significativamente com o aumento de  $P_{max}$ , sendo que valores maiores foram evitados após observação de ablação superficial nas cerâmicas, para ambos os materiais. Apenas um valor de densidade de potência ( $P_{max} = 1,1 \text{ W/mm}^2$ ) gerou cerâmicas com densidade satisfatória (92%) no caso do BCTO, levemente inferior às obtidas para as cerâmicas deste material sinterizadas convencionalmente (Tabela 4.1).

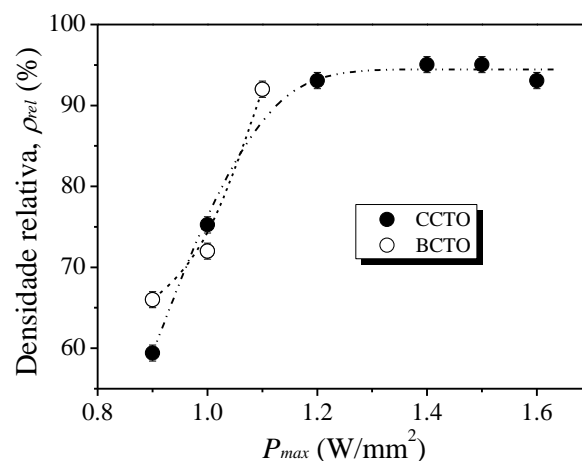


Figura 4.22 - Evolução da densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) das cerâmicas sinterizadas a laser em função da densidade de potência máxima ( $P_{max}$ ), aplicada por um tempo efetivo de 60 s. As linhas tracejadas são apenas guia para os olhos.

Fonte: Elaborada pela autora.

Já para o CCTO, a densidade permanece praticamente constante ( $\sim 95\%$ ) para valores de potência a partir de  $1,2 \text{ W/mm}^2$ , semelhante ao que foi observado na sinterização convencional, na qual a densidade permaneceu em torno deste valor com o aumento da



temperatura de sinterização (Tabela 4.1). Entretanto, na sinterização a laser, a temperatura e o tempo de aquecimento são extremamente menores. Esta rápida densificação pode estar relacionada às elevadas taxas de aquecimento. Comportamento similar também foi observado por outros pesquisadores para materiais distintos.<sup>14-18,20-21</sup>

Deste modo, as condições de sinterização escolhidas para a produção de cerâmicas e posteriores caracterizações foram  $P_{max} = 1,1 \text{ W/mm}^2$ , para o BCTO e  $P_{max} = 1,2, 1,4, \text{ e } 1,5 \text{ W/mm}^2$  para o CCTO, com um tempo de patamar efetivo de 1 min (30 s em cada lado). Nestas condições, o processo completo de sinterização a laser dura menos de 5 min, significativamente mais rápido que o processo de sinterização convencional em forno elétrico, que dura mais de 4 h.

No caso do CCTO é sabido que a temperatura de sinterização influencia fortemente as características microestruturais e propriedades dielétricas das cerâmicas produzidas, como indicam os resultados deste trabalho (Seção 4.2.1) e também de trabalhos da literatura.<sup>13,49,95</sup> Deste modo, é importante estimar a temperatura atingida pelo material durante a sinterização a laser. As medidas foram realizadas usando um termopar do tipo *S* com 0,25 mm de diâmetro, posicionado no centro da superfície da amostra. Como as cerâmicas foram sinterizadas em duas etapas, isto é, um lado e depois o outro, a evolução da temperatura com o tempo foi medida nas duas etapas pelo menos quatro vezes para cada  $P_{max}$ , sendo a temperatura final assumida o valor médio. As Figuras 4.23a e b ilustram as curvas de temperatura em função do tempo durante a sinterização a laser do primeiro e do segundo lado, respectivamente, para uma cerâmica sinterizada a  $P_{max} = 1,4 \text{ W/mm}^2$ . Para as outras condições estudadas, o comportamento foi semelhante.

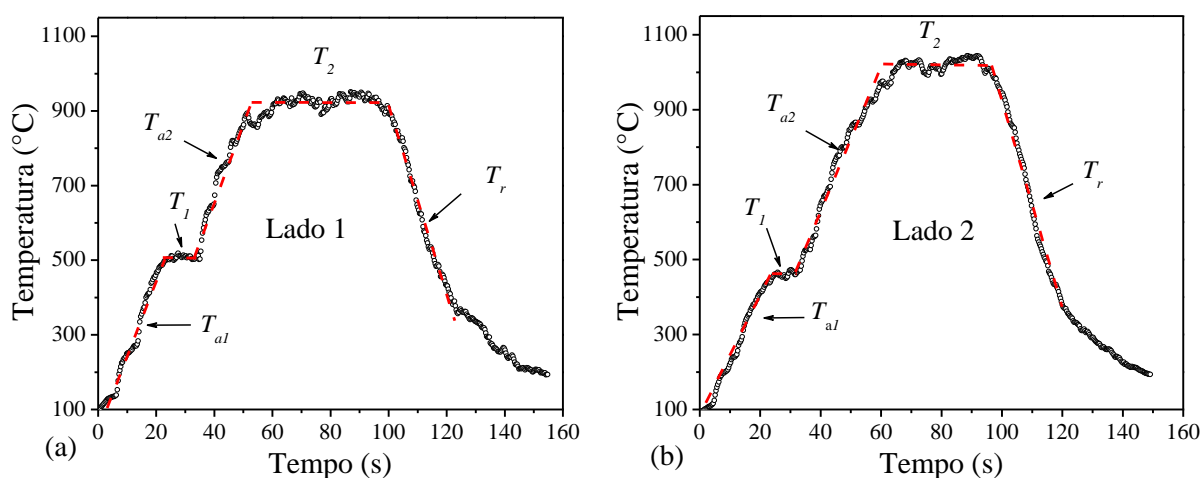


Figura 4.23 - Evolução temporal da temperatura durante a sinterização a laser do CCTO a  $P_{max} = 1,4 \text{ W/mm}^2$ , realizada nos dois lados da cerâmica (vide texto): (a) primeiro lado; (b) segundo lado.

Fonte: Elaborada pela autora.

As taxas de aquecimento, bem como as temperaturas de patamares para cada potência são apresentadas na Tabela 4.4.  $T_{a1}$  indica a taxa de aquecimento até o primeiro patamar,  $T_1$  indica a temperatura deste primeiro patamar, utilizado, entre outras coisas, para permitir a evaporação do ligante orgânico, como já assinalado.  $T_{a2}$  é a taxa de aquecimento até o segundo patamar,  $T_2$  a temperatura deste segundo patamar (relacionada à  $P_{max}$ ) e  $T_r$  a taxa de resfriamento, como ilustrado na Figura 4.23.

Tabela 4.4 - Taxas de aquecimento ( $T_a$ ) e resfriamento ( $T_r$ ) e temperaturas de patamares para cerâmicas de CCTO sinterizadas a laser a diferentes densidades de potência, com patamar efetivo de 60 s. A sinterização foi realizada em ambos os lados das cerâmicas (1 e 2), consultar texto para maiores detalhes.

<b>Lado 1</b>					
$P_{max}$ (W/mm <sup>2</sup> )	$T_{a1}$ (°C/min)	$T_1$ (°C)	$T_{a2}$ (°C/min)	$T_2$ (°C)	$T_r$ (°C/min)
1,2	1880 ± 250	620 ± 50	1120 ± 120	930 ± 20	1880 ± 160
1,4	1900 ± 390	580 ± 40	1160 ± 130	950 ± 20	1910 ± 200
1,5	1950 ± 120	610 ± 30	1040 ± 120	1000 ± 20	1860 ± 190
<b>Lado 2</b>					
$P_{max}$ (W/mm <sup>2</sup> )	$T_{a1}$ (°C/min)	$T_1$ (°C)	$T_{a2}$ (°C/min)	$T_2$ (°C)	$T_r$ (°C/min)
1,2	960 ± 80	430 ± 20	1210 ± 150	970 ± 40	1870 ± 60
1,4	1000 ± 140	450 ± 30	1100 ± 90	1020 ± 20	1940 ± 230
1,5	990 ± 100	430 ± 20	1040 ± 50	1060 ± 20	1920 ± 130

Fonte: Elaborada pela autora.

Em nossos estudos foram utilizados três valores de  $P_{max}$  para o CCTO (1,2 W/mm<sup>2</sup>, 1,4 W/mm<sup>2</sup> e 1,5 W/mm<sup>2</sup>), atingindo temperaturas entre 930 °C e 1060 °C. Analisando o primeiro e o segundo lado separadamente, as taxas de aquecimento  $T_{a1}$  e  $T_{a2}$  e a temperatura de patamar  $T_1$  praticamente não variaram, considerando os erros experimentais, independente da  $P_{max}$  utilizada. Isto era esperado, uma vez que a potência programada nesta etapa era a mesma para todas as amostras (0,28 W/mm<sup>2</sup>). Todavia, a  $T_{a1}$  diminuiu durante a sinterização do segundo lado em relação ao primeiro, provavelmente devido à absorção da radiação laser pelo ligante orgânico durante a sinterização do primeiro lado da cerâmica, sendo então eliminado nesta etapa, o que explica a menor temperatura  $T_1$  durante a sinterização de segundo da cerâmica. Esta variação não trouxe qualquer problema para o processo de sinterização, pois, como se pode observar, as taxas de aquecimento  $T_{a2}$  e resfriamento  $T_r$  apresentaram valores comparáveis para a sinterização de ambos os lados. Também observamos que a temperatura de patamar  $T_2$  aumentou com o aumento de  $P_{max}$  nas duas faces irradiadas da amostra. As taxas de aquecimento ( $T_{a2}$ ) e resfriamento ( $T_r$ ) atingiram valores de aproximadamente 1100 °C/min e 1900 °C/min, respectivamente, e são comparáveis a valores recentemente reportados para a sinterização a laser de cerâmicas de SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>Dy<sup>3+</sup>.<sup>24</sup> Estes valores são extremamente

elevados, duas ordens de grandeza maiores quando comparados aos da sinterização convencional (10-20 °C/min), cujas consequências nas propriedades físicas das cerâmicas sinterizadas serão discutidas na sequência deste trabalho.

#### 4.2.2.1 Características (micro)estruturais das cerâmicas sinterizadas a laser

Na Figura 4.24 são apresentados os difratogramas de raios X, medidos utilizando o método do pó, das cerâmicas de CCTO sinterizadas a laser. Pode-se notar que a amostra processada a 1,2 W/mm<sup>2</sup> aparentemente apresentou somente a fase CCTO (apesar de a linha de base ser mais ruidosa nesta amostra). Com o aumento de  $P_{max}$ , consequentemente da temperatura, foram identificadas as fases secundárias Cu<sub>2</sub>O para  $P_{max} = 1,4$  W/mm<sup>2</sup> e Cu<sub>2</sub>O mais TiO<sub>2</sub> para  $P_{max} = 1,5$  W/mm<sup>2</sup>, como pode ser visto no gráfico em destaque na Figura 4.24. É importante notar que, ao contrário das cerâmicas sinterizadas convencionalmente, que apresentaram a fase CuO (com cobre bivalente, Cu<sup>2+</sup>), as cerâmicas sinterizadas a laser apresentaram a fase Cu<sub>2</sub>O (com cobre monovalente, Cu<sup>+</sup>). De acordo com Li et al.,<sup>51</sup> o Cu<sup>2+</sup> reduz para Cu<sup>+</sup> em ~ 1025 °C e durante o resfriamento no forno, relativamente lento, sofre reoxidação.

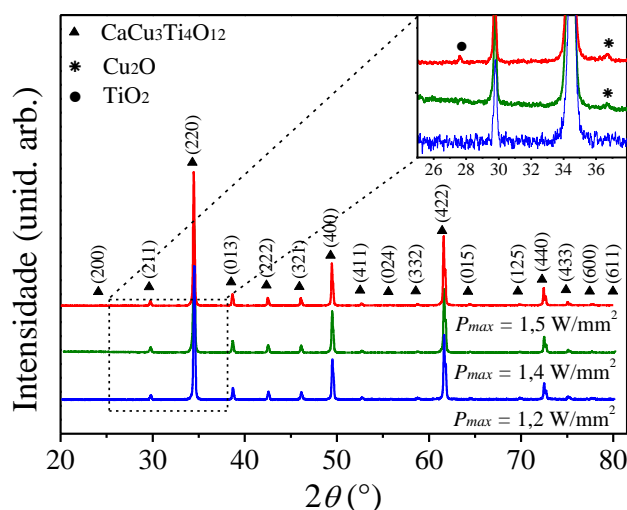


Figura 4.24 - Difratogramas de raios X das cerâmicas de CCTO sinterizadas a laser a diferentes densidades de potência ( $P_{max}$ ), com patamar efetivo de 60 s. O gráfico em destaque é uma visão ampliada dos dados em ângulos entre 25 e 38 °. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base JCPDS: CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (PDF #01-075-2188), TiO<sub>2</sub> (PDF #01-073-2224) e Cu<sub>2</sub>O (PDF # 01-077-0199).

Fonte: Elaborada pela autora.

A partir dos resultados apresentados aqui é então plausível propor que, independentemente da técnica de sinterização empregada (convencional ou laser), a sinterização do CCTO em temperaturas próximas ou superiores a 1050 °C promove a formação

de uma fase secundária do tipo  $\text{Cu}_x\text{O}$  acompanhando a fase principal CCTO. Este processo ocorre a partir da migração de  $\text{Cu}^{2+}$  para as interfaces (contorno de grão e superfície da cerâmica), nas quais a redução para  $\text{Cu}^+$  deve ocorrer. A taxa de resfriamento é um parâmetro que influencia a reoxidação do  $\text{Cu}^+$  e na sinterização a laser, em que o resfriamento ocorre muito rapidamente (com taxa de  $\sim 1900$  °C/min), a reoxidação total do  $\text{Cu}^+$  em  $\text{Cu}^{2+}$  é frustrada, formando a fase com cobre monovalente. Esta afirmação é corroborada por resultados da literatura, que reportam a presença da fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  ao invés de  $\text{CuO}$  em cerâmicas de CCTO sinterizadas convencionalmente e que foram resfriadas muito rapidamente (*quenching*).<sup>105</sup> O desenvolvimento de processos de oxidação/redução em interfaces tem sido reportado em diferentes materiais quando sujeitos a tratamento em ar [ver por exemplo Ref. (106)]. Além disso, foi observado recentemente que durante o processamento a laser de cerâmicas de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  dopadas com Eu e Dy, mesmo sem controle de atmosfera (o que geralmente é requerido), ocorreu a redução do európio  $\text{Eu}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{2+}$ .<sup>22,24</sup>

Na Figura 4.25 são apresentadas as micrografias das cerâmicas de CCTO sinterizadas a laser para as três condições mencionadas anteriormente. Durante o aquecimento a laser há uma distribuição de temperaturas no corpo irradiado decorrente da atenuação da onda eletromagnética incidente no material e da distribuição gaussiana de intensidade do feixe.<sup>14,22-23</sup> Considerando esta possível influência, foram feitas imagens tanto no centro (Figuras 4.25a, d e g) quanto na borda (Figuras 4.25b, e e h) da superfície da cerâmica. Além disso, para verificar homogeneidade ao longo da espessura do corpo cerâmico, foram também realizadas micrografias da fratura (Figuras 4.25c, f e i). Os destaques das figuras são imagens geradas a partir do sinal ER, a partir das quais é possível observar uma fase intergranular com tonalidade mais clara em todas as cerâmicas. Além disso, com o aumento de  $P_{max}$ , conseqüentemente da temperatura, começam a surgir grãos com tonalidade mais escura e para  $P_{max} = 1,5$  W/mm<sup>2</sup> estes grãos apresentam-se em forma de bastões. Este é o mesmo comportamento observado para sinterização convencional quando as cerâmicas foram sinterizadas em maiores temperaturas (Figura 4.7, Seção 4.2.1.1).

Na Tabela 4.5 são resumidas as densidades e tamanho médio de grãos (TMG) estimado no centro e na borda das amostras de CCTO; novamente o sinal  $\pm$  indica a distribuição de tamanho de grãos. Praticamente não há diferença entre a borda e o centro das cerâmicas sinterizadas, especialmente a  $P_{max} = 1,4$  W/mm<sup>2</sup>. Portanto, apesar do feixe laser ter perfil gaussiano, não há grande variação da temperatura entre o centro e a borda do corpo cerâmico sinterizado nesta condição. O TMG mostra uma tendência de aumento com o aumento  $P_{max}$ , ou seja, da temperatura. Quando comparadas com as amostras de CCTO sinterizadas

convencionalmente, as cerâmicas sinterizadas a laser apresentaram um menor TMG (comparar valores nas Tabelas 4.1 e 4.5). Isto se dá por causa da taxa de aquecimento extremamente alta, juntamente com o baixo tempo de aquecimento na sinterização a laser. Este é um efeito também observado, por exemplo, em sinterização assistida por micro-ondas, na qual altas taxas de aquecimento inibem o crescimento de grãos.<sup>69</sup>

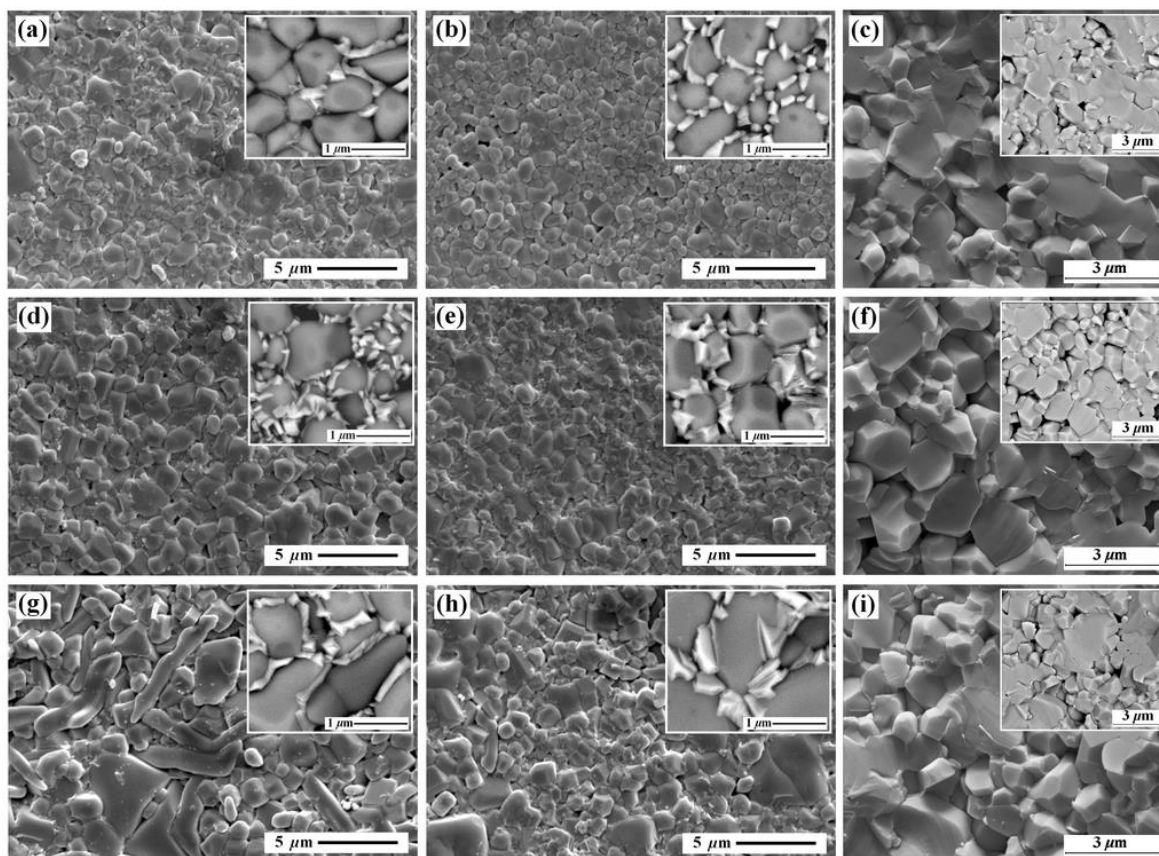


Figura 4.25 - Micrografias das cerâmicas de CCTO sinterizadas a laser a: (a)-(c)  $P_{max} = 1,2 \text{ W/mm}^2$ ; (d)-(f)  $P_{max} = 1,4 \text{ W/mm}^2$ ; e (g)-(i)  $P_{max} = 1,5 \text{ W/mm}^2$ . (a), (d) e (g) são imagens do centro, enquanto que (b), (e) e (h) são imagens da borda da superfície das cerâmicas; (c) (f) e (i) são imagens da fratura das cerâmicas. Os destaques são micrografias geradas a partir do sinal dos elétrons retroespalhados.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 4.5 - Potência máxima utilizada durante a sinterização ( $P_{max}$ ), densidades ( $\rho_{rel}$ ) e tamanho médio de grãos (TMG) no centro e na borda das cerâmicas sinterizadas a laser.

CCTO				
$P_{max}$ ( $\text{W/mm}^2$ )	$\rho_{rel}$ ( $\pm 1 \%$ )	TMG ( $\mu\text{m}$ ), centro	TMG ( $\mu\text{m}$ ), borda	
1,2	93	$0,7 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,3$	
1,4	95	$0,9 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,4$	
1,5	95	$1,6 \pm 0,7$	$1,1 \pm 0,5$	
BCTO				
$P_{max}$ ( $\text{W/mm}^2$ )	$\rho_{rel}$ ( $\pm 1 \%$ )	TMG ( $\mu\text{m}$ ), centro	TMG ( $\mu\text{m}$ ), borda	
1,1	92	$1,0 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,5$	

Fonte: Elaborada pela autora.

Do mesmo modo que para as amostras sinterizadas convencionalmente, a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) foi utilizada para avaliar as fases detectadas pela microscopia utilizando elétrons retroespalhados (ER). Os resultados para a cerâmica sinterizada a  $P_{max} = 1,5 \text{ W/mm}^2$  são apresentados na Figura 4.26 tanto para a superfície (Figura 4.26a e b) quanto para a fratura (Figura 4.26c e d). A micrografia da Figura 4.26a, apesar de ter sido realizada a partir do sinal ER, não apresenta variação na coloração, mesmo com a presença de heterogeneidade química. Isto ocorreu porque esta amostra foi recoberta (*sputtering*) por uma camada de ouro muito espessa. Como pode ser observado no mapeamento da superfície (Figura 4.26b), os grãos em forma de bastão são constituídos por Ti e há uma fase rica em Cu na região de contorno de grãos. Juntamente com os resultados de DRX, é possível concluir que durante o aquecimento há migração de Cu para as regiões intergranulares, cuja segregação se dá na forma  $\text{Cu}_x\text{O}$  ( $\chi \rightarrow 2$ ). Como consequência, grãos de composição  $\text{TiO}_2$  são formados. Na imagem de fratura não foi possível detectar estas fases, provavelmente por estarem presentes em pequena fração volumétrica. Como foi demonstrado anteriormente para a sinterização convencional este é um efeito volumétrico (apesar de ser mais intenso na superfície da cerâmica, logo mais fácil de detectar nesta região).

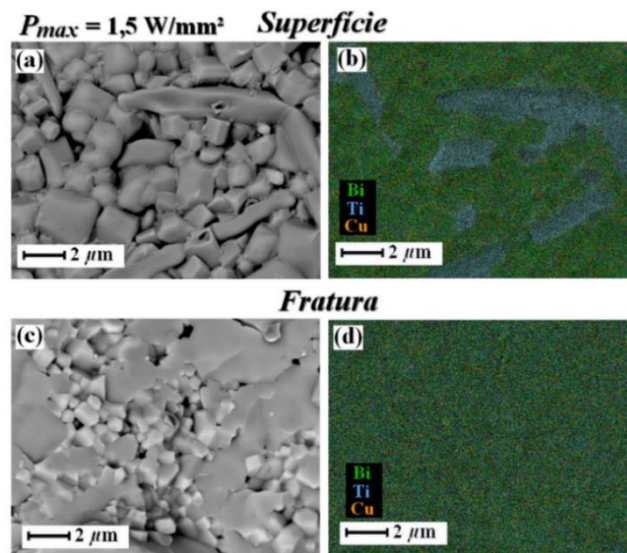


Figura 4.26 - Micrografias por elétrons retroespalhados (à esquerda) e mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (à direita) realizados tanto na (a)-(b) superfície quanto na (c)-(d) fratura de uma cerâmica de CCTO sinterizada a  $P_{max} = 1,5 \text{ W/mm}^2$ .

Fonte: Elaborada pela autora.

Tratando-se agora do BCTO, o difratograma de raios X deste material sinterizado a laser é apresentado na Figura 4.27. É possível notar uma quantidade diminuta da fase  $\text{TiO}_2$  (destaque da figura). Esta fase residual deve estar relacionada à difusão incompleta das fases

intermediárias, presentes no pó precursor (Figura 4.2b), durante a formação da fase final BCTO, possivelmente devido ao rápido processamento a laser.

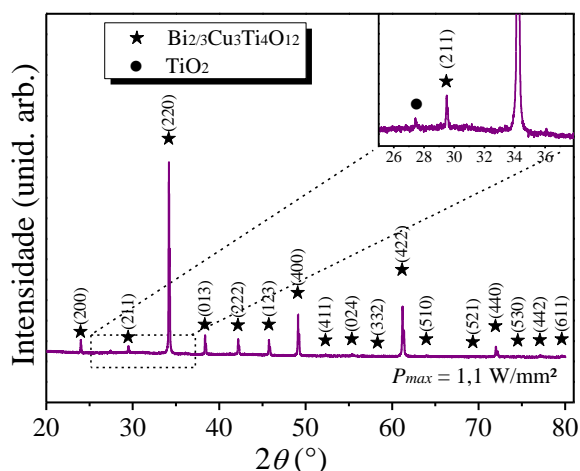


Figura 4.27 - Difratoograma de raios X do BCTO sinterizado a laser a  $P_{max} = 1,1 \text{ W/mm}^2$ , por um tempo efetivo de 1 min. O gráfico em destaque é uma visão ampliada dos dados em ângulos entre 25 e 38 °. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base JCPDS:  $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (PDF #01-080-1343) e  $\text{TiO}_2$  (PDF #01-073-2224).

Fonte: Elaborada pela autora.

As micrografias de cerâmicas de BCTO sinterizadas a laser são apresentadas na Figura 4.28. Mais uma vez, para uma avaliação da homogeneidade do corpo cerâmico produzido por meio da sinterização a laser, as imagens foram coletadas tanto no centro (Figura 4.28a) quanto na borda (Figura 4.28b) da superfície da cerâmica e também na fratura (Figura 4.28c). Pode-se observar que a sinterização a laser foi eficiente em produzir cerâmicas densas com microestrutura homogênea ao longo do corpo cerâmico. Além disso, similar às cerâmicas de BCTO sinterizadas convencionalmente, traços de fase líquida de tonalidade mais escura foram observados (micrografias em destaque na Figura 4.28, que são imagens geradas por ER).

Os valores de TMG estimados no centro e na borda da cerâmica foram exatamente os mesmos:  $\text{TMG} = 1,0 \mu\text{m}$  (dados também incluídos na Tabela 4.5). Como não foi possível a visualização clara dos grãos após a sinterização a laser (não estavam naturalmente “revelados”), realizou-se polimento e posterior ataque térmico para revelação dos grãos. Apesar de a temperatura utilizada para este ataque ter sido relativamente baixa ( $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ), o tamanho médio de grão foi estimado a partir das imagens da fratura (sem nenhum tratamento) para verificação de uma possível influência da temperatura do ataque no crescimento dos grãos. O valor de TMG estimado a partir das imagens de fratura coincidiu com os valores estimados no centro e na borda da superfície da cerâmica atacada termicamente, isto é,  $\text{TMG} = 1,0 \mu\text{m}$ , indicando que o tamanho dos grãos não foi alterado durante o ataque térmico. Este valor de TMG é comparável àquele medido para a cerâmica de BCTO sinterizada convencionalmente a  $T_s = 960 \text{ }^\circ\text{C}$ . Isto

significa que a potência do laser utilizada aqui não influencia significativamente a sinterização deste material em termos de crescimento de grãos.

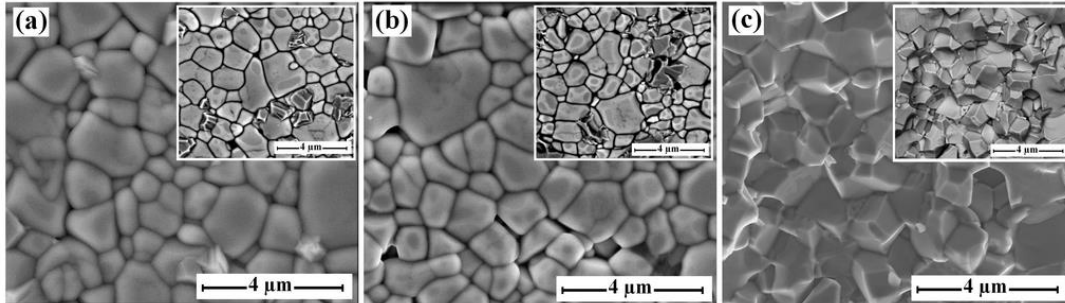


Figura 4.28 - Micrografias do (a) centro, (b) borda e (c) fratura das cerâmicas de BCTO sinterizada a  $P_{max} = 1,1$  W/mm<sup>2</sup>. Os destaques são micrografias geradas a partir do sinal dos elétrons retroespalhados. Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados de microanálise química por EDX, realizada tanto na superfície (Figura 4.29a e b) quanto na fratura (Figura 4.29c e d), destas cerâmicas de BCTO são apresentados na Figura 4.29. Pode-se verificar que a fase intergranular, levemente mais escura, detectada na superfície (Figura 4.29a) é novamente uma fase do tipo  $Cu_xO$  (ver mapeamento na Figura 4.29b). Contudo, diferente do caso do CCTO, não foi possível inferir à respeito da valência do cobre nesta fase acompanhando o BCTO, uma vez que ela não foi detectada por meio de difração de raios X (Figura 4.27). No interior da amostra observa-se grãos ricos em Ti (indicados pelas setas), consistentes com o padrão de DRX para uma cerâmica sinterizada nesta condição (Figura 4.27), que indicou a presença de  $TiO_2$ .

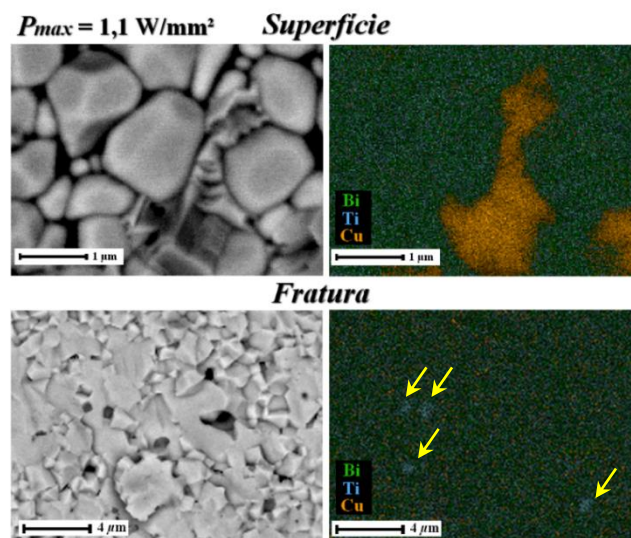


Figura 4.29 - Micrografias por elétrons retroespalhados (à esquerda) e mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (à direita) realizados tanto (a)-(b) na superfície quanto (c)-(d) na fratura de uma cerâmica de BCTO sinterizada a  $P_{max} = 1,1$  W/mm<sup>2</sup>. As setas amarelas indicam regiões em que há excesso de Ti.

Fonte: Elaborada pela autora.



#### 4.2.2.2 Resposta dielétrica à temperatura ambiente das cerâmicas sinterizadas a laser

Assim como nas amostras sinterizadas convencionalmente, realizou-se a caracterização dielétrica à temperatura ambiente das cerâmicas sinterizadas a laser, cujos resultados são apresentados na Figura 4.30. Nesta figura é possível observar tanto a parte real da permissividade relativa, ou constante dielétrica,  $\epsilon'$  (Figura 4.30a) quanto a tangente de perdas  $tg\delta$  (Figura 4.30b) em função da frequência. As cerâmicas de CCTO apresentaram uma permissividade dielétrica praticamente constante (com valores da ordem de  $10^3$ ) no intervalo de frequências medido, com uma tangente de perdas ( $tg\delta \equiv \epsilon''/\epsilon'$ ) característica de processos condutivos, em que um contínuo aumento na perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) é esperado com a diminuição da frequência, segundo uma relação do tipo  $tg\delta \propto \omega^{-1}$  ( $\omega = 2\pi f$ ), como apresentado na Seção 2.1.2 [Equação (2.17)].

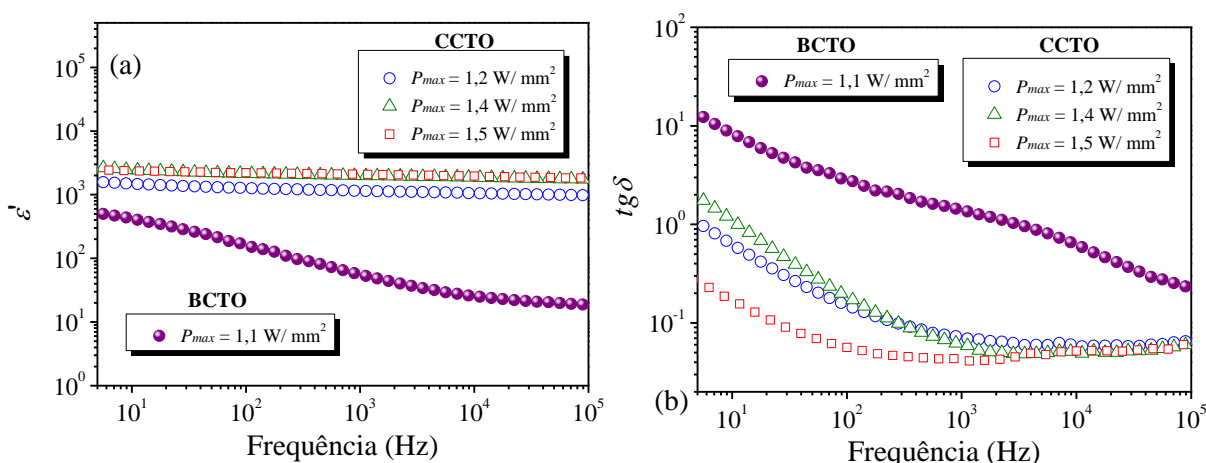


Figura 4.30 - (a) Constante dielétrica  $\epsilon'$  e (b) tangente de perda  $tg\delta$  em função da frequência, medida à temperatura ambiente, para as cerâmicas de CCTO e BCTO sinterizadas a laser.

Fonte: Elaborada pela autora.

Já no caso do BCTO é possível observar uma dispersão dielétrica de mais de uma ordem de grandeza entre dois platôs. Esta dispersão é acompanhada por uma relaxação dielétrica que se manifesta como um pico na tangente de perdas em frequências  $10^3 < f < 10^4$ . Este pico tem a resolução reduzida devido à sobreposição da resposta dielétrica com os processos condutivos responsáveis pelo contínuo aumento da perda dielétrica, como mencionado anteriormente. Pode-se perceber que a resposta dielétrica que se manifesta em baixas frequências deve estar associada a efeitos extrínsecos à estrutura ( $\epsilon' > 10^3$ ), enquanto que o baixo valor de  $\epsilon'$  ( $< 10^2$ ) em altas frequências deve ser atribuído à resposta do volume (grãos). Uma comparação com os dados das cerâmicas deste material processadas convencionalmente (Figura 4.15), nos quais não foi possível observar a resposta dielétrica dos grãos à temperatura ambiente, permite

concluir que a resposta dielétrica desta microrregião para o BCTO sinterizado a laser manifesta-se em um intervalo de frequência diferente (diferente frequência de relaxação) e, conseqüentemente, sugere importantes diferenças na química de defeitos destas cerâmicas, como será discutido na próxima seção. Resumindo, embora as cerâmicas de BCTO sinterizadas convencionalmente demonstraram-se fracamente dependentes da temperatura de sinterização (diferente das de CCTO), o método de processamento (convencional vs laser) influenciou fortemente a resposta dielétrica final das cerâmicas deste material.

Além da constante dielétrica  $\epsilon'$ , o fator de dissipação  $tg\delta$  é importante do ponto de vista do potencial de aplicação destes materiais. Normalmente, uma combinação de alta permissividade e baixa perda é desejável. Para uma melhor comparação, os valores de  $\epsilon'$  e  $tg\delta$  medidos em 1 e 10 kHz são apresentados na Tabela 4.6. É importante notar nesta tabela que, para o CCTO, a sinterização a laser foi eficiente em produzir materiais com alta  $\epsilon'$ , embora inferior às observadas para as cerâmicas sinterizadas convencionalmente a  $T_s = 1050$  °C e 1100 °C, acompanhada de um valor relativamente baixo de  $tg\delta$  (comparar valores nas Tabelas 4.4 e 4.6). Isto demonstra que a sinterização a laser pode ser uma importante ferramenta para a produção de cerâmicas de CCTO com potencial de aplicação como dielétrico em capacitores.

Tabela 4.6 - Valores de constante dielétrica  $\epsilon'$  e tangente de perda  $tg\delta$  medidos a 1 e 10 kHz para as cerâmicas de BCTO e CCTO sinterizadas a laser.  $P_{max}$  refere-se a potência máxima aplicada durante a sinterização.

<b>CCTO</b>				
$P_{max}$ (W/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon'$ (1 kHz)	$\epsilon'$ (10 kHz)	$tg\delta$ (1 kHz)	$tg\delta$ (10 kHz)
1,2	1150	1050	0,07	0,06
1,4	2000	1900	0,06	0,05
1,5	2100	2000	0,09	0,07
<b>BCTO</b>				
$P_{max}$ (W/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon'$ (1 kHz)	$\epsilon'$ (10 kHz)	$tg\delta$ (1 kHz)	$tg\delta$ (10 kHz)
1,1	78	25	1,3	0,62

Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.2.2.3 Espectroscopia (di)elétrica das cerâmicas sinterizadas a laser

Semelhante ao que foi feito na Seção 4.2.1.3 para as cerâmicas sinterizadas convencionalmente, realizou-se também um estudo mais completo da resposta (di)elétrica destes materiais ACTO após a sinterização a laser. Para tal, foram efetuadas medidas das propriedades (di)elétricas em várias temperaturas.

Iniciando com o caso do CCTO, na Figura 4.31 são apresentados os dados dielétricos em diferentes formalismos para uma cerâmica deste material sinterizada a  $P_{max} = 1,4$  W/mm<sup>2</sup>. A Figura 4.31a mostra o espectro da resistividade no plano complexo, medido em 91 K, no qual

se vê um semicírculo, com capacitância estimada de  $1 \cdot 10^{-11}$  F. Portanto, esta resposta elétrica se refere ao *núcleo dos grãos*, cuja resistividade é  $\rho_g = 0,27 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ . Além disso, observa-se somente uma pequena seção de um arco referente a uma outra microrregião. Em maiores temperaturas foram identificados mais dois semicírculos, como ilustrativamente apresentado na Figura 4.31b para uma medida em 348 K. As capacitâncias estimadas a partir dos ajustes dos dados experimentais são consistentes com as respostas elétricas da *casca dos grãos* ( $2 \cdot 10^{-10}$  F) e dos *contornos de grão* ( $5 \cdot 10^{-9}$  F). A observação de três semicírculos por meio da resistividade no plano complexo (Figura 4.31a-b) está de acordo com os dados no formalismo da parte real da permissividade apresentados na Figura 4.31c. Observam-se dois platôs, bem definidos, referentes ao núcleo e a casca dos grãos, seguidos do aumento da permissividade em direção ao valor relacionado aos contornos de grão, como indicado pelas linhas tracejadas (que são apenas guia para os olhos).

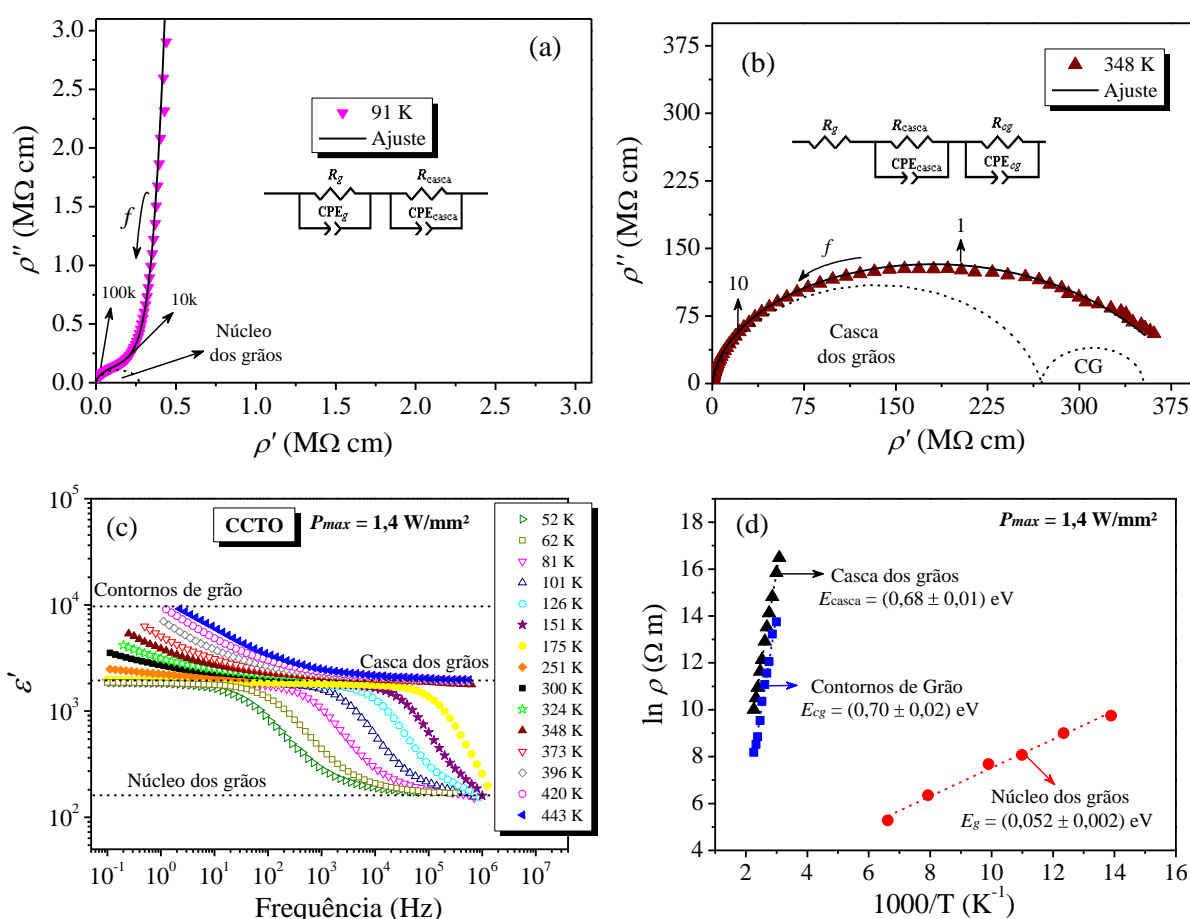


Figura 4.31 - Espectroscopia (di)elétrica para o CCTO sinterizado a laser a  $P_{max} = 1,4 \text{ W/mm}^2$ . Diagramas de resistividade no plano complexo medidos a (a) 91 K e (b) 348 K; (c) parte real da permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon'$ ) em função da frequência medida em diferentes temperaturas e (d) gráfico do tipo Arrhenius para a resistividade dos grãos e do contorno de grãos, no qual o valor da energia de ativação para cada microrregião é apresentado, com os erros relacionados ao ajuste matemático. Dimensões da amostra: área do eletrodo 8,81 mm $^2$ ; espessura da cerâmica 0,95 mm.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores de resistividade da casca dos grãos ( $\rho_{\text{casca}} = 270 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) e também dos contornos de grão ( $\rho_{\text{cg}} = 80 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ), em 348 K (Figura 4.31b), são muito maiores que os obtidos para as cerâmicas de CCTO sinterizadas convencionalmente a  $T_s = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$  (Tabela 4.3), que também apresentaram uma estrutura do tipo núcleo-casca para os grãos. Estes altos valores de resistividade devem estar relacionados com a reoxidação incompleta dos íons  $\text{Cu}^+$  em  $\text{Cu}^{+2}$  durante o resfriamento no processamento a laser do CCTO, cuja taxa (de resfriamento) é extremamente alta (Tabela 4.4). Isto porque, como discutido na Seção 4.2.1.3, durante esta reoxidação deve haver formação de defeitos negativamente carregados ( $\text{Ti}^{3+}_{\text{Ti}^{4+}}$ ), responsáveis pelo aumento da condutividade no CCTO, sendo este processo parcialmente frustrado. Além disso, a resposta elétrica dominante em temperatura ambiente para o CCTO sinterizado a laser é referente à casca dos grãos (Figura 4.31b), cujos altos valores de resistividade (baixa condução) justificam a menor perda dielétrica obtida para estas cerâmicas, apresentadas na seção anterior (Tabela 4.6).

Os valores de energia de ativação determinados para a condução elétrica,  $E_g = 0,056 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{casca}} = 0,68 \text{ eV}$  e  $E_{\text{cg}} = 0,70 \text{ eV}$  (Figura 4.31d), são consistentes com os obtidos para este material processado convencionalmente em maiores temperaturas ( $T_s \geq 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ ); comparar com os valores na Tabela 4.3. A semelhança entre estes valores de energia de ativação sugere que o mecanismo predominante de transporte elétrico deve ser o mesmo, independentemente do tipo de processamento (convencional ou laser).

Em relação ao BCTO sinterizado a laser, os resultados de espectroscopia dielétrica são apresentados na Figura 4.32, sendo os dados de resistividade no plano complexo apresentados nas Figuras 4.32a e b para medidas realizadas em 300 e 348 K, respectivamente. Dois semicírculos são observados, cujos valores de capacitância estimados foram  $3 \cdot 10^{-11} \text{ F}$  e  $5 \cdot 10^{-10} \text{ F}$ , que devem ser atribuídos às respostas dos grãos e contornos de grãos, respectivamente. Ao analisar-se os dados dielétricos no formalismo da parte real da permissividade Figuras 4.31c, percebe-se uma dispersão dielétrica com dois platôs, relacionados aos grãos (menor permissividade) e aos contornos de grãos (maior permissividade), consistentes com a observação de dois semicírculos nos espectros de resistividade (Figuras 32a e b). Em termos comparativos, o comportamento deste conjunto de resultados difere daquele observado para cerâmicas deste material sinterizadas convencionalmente (Figura 4.21), mas guarda total semelhança àquele do CCTO sinterizado em menores temperaturas,  $T_s = 980 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 4.16).

A Figura 32d refere-se ao gráfico de Arrhenius para o BCTO sinterizado a laser, no qual as energias de ativação determinadas para os grãos e contornos de grão foram próximas:  $E_g =$

0,33 eV e  $E_{cg} = 0,26$  eV, indicando que o mesmo mecanismo de condução elétrica deve existir através do material.

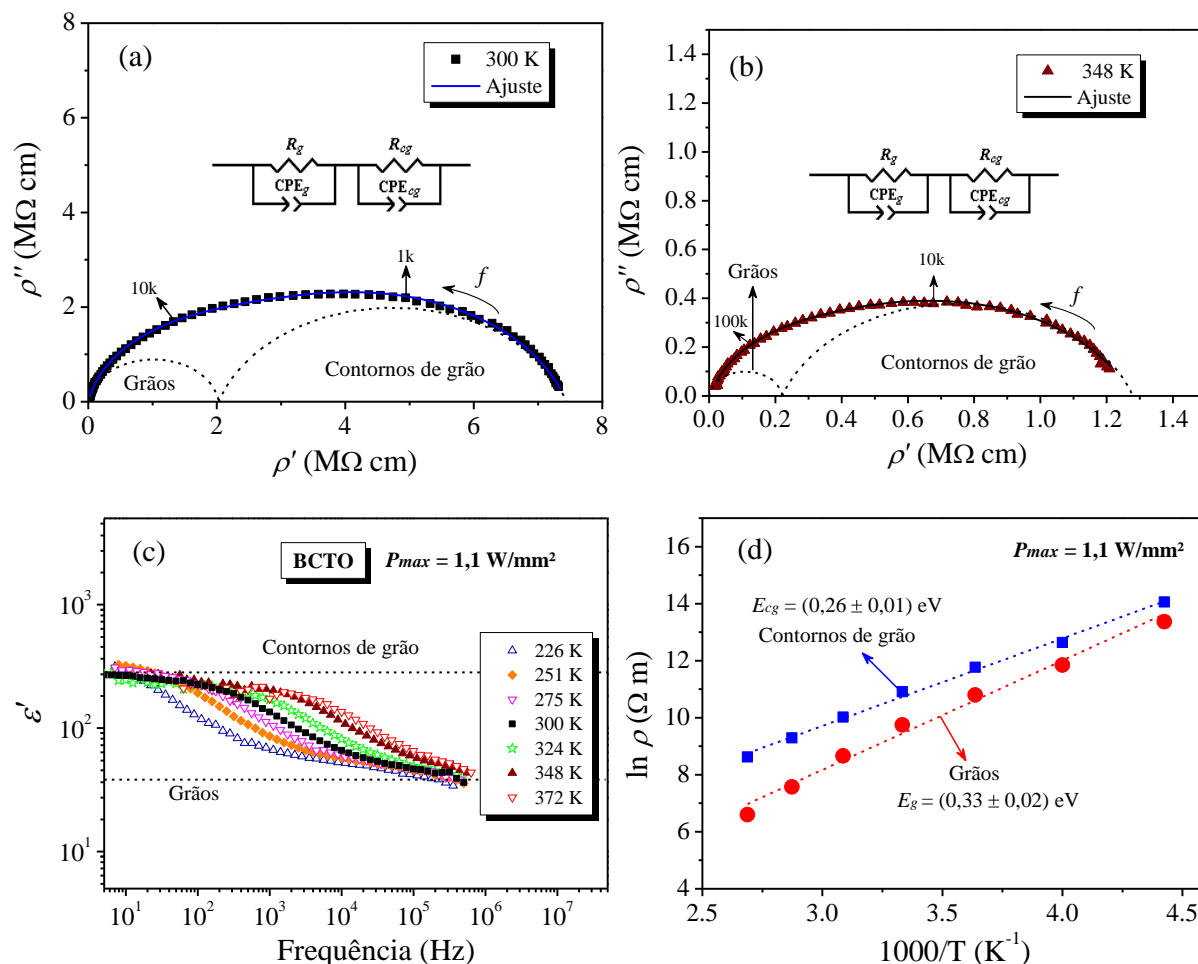


Figura 4.32 - Espectroscopia (dielétrica) para o BCTO sinterizado a laser a  $P_{max} = 1,1$  W/mm<sup>2</sup>. Diagramas de resistividade no plano complexo medidos a (a) 300 K e (b) 348 K; (c) parte real da permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon'$ ) em função da frequência medida em diferentes temperaturas e (d) gráfico do tipo Arrhenius para as resistividades dos grãos e do contorno de grãos, no qual o valor da energia de ativação para cada microrregião é apresentado, com os erros relacionados ao ajuste matemático. Dimensões da amostra: área do eletrodo 11,95 mm<sup>2</sup>; e espessura da cerâmica 0,32 mm.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores de resistividade obtidos em 300 K foram:  $\rho_g = 2,0$  M $\Omega$  cm e  $\rho_{cg} = 5,4$  M $\Omega$  cm (Figuras 32a). Esta alta resistividade dos grãos pode estar relacionada à velocidade do processamento, juntamente com o fato de o pó de partida apresentar alguma quantidade de fases intermediárias. Isto porque a força motriz para a sinterização é pequena (usualmente da ordem de J/mol) quando comparada a de reações químicas (da ordem de kJ/mol).<sup>58</sup> Deste modo, a energia térmica disponível é utilizada para a reação da formação da fase final BCTO, dificultando que os defeitos responsáveis pelo desenvolvimento da alta condutividade do material sejam gerados durante a sinterização (há uma menor energia térmica disponível), em

outras palavras, o mecanismo (termicamente assistido) de geração da semicondutividade dos grãos é de algum modo frustrado. Alternativamente, a temperatura atingida pela amostra pode ter sido baixa o suficiente para limitar a formação dos defeitos que levariam à semicondutividade dos grãos. Na Seção 4.2.1.3, mostramos que para o CCTO sinterizado convencionalmente em menores temperaturas ( $T_s = 980$  °C), obteve-se um material com grãos altamente resistivos ( $5800 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  a  $300 \text{ K}$ ), levando à observação de uma baixa permissividade  $\epsilon' \sim 10^2$  à temperatura ambiente (relacionada à capacitância dos grãos). A partir dos resultados apresentados aqui, demonstra-se que o processamento também é um importante fator na geração (observação) da constante dielétrica gigante (CDG) no BCTO à temperatura ambiente, lembrando que nesta temperatura valores de  $\epsilon' < 10^2$  foram medidos (Tabela 4.6). Ou seja, se o BCTO for processado de tal modo (aqui utilizando a radiação laser) que os grãos não se tornem semicondutores, ele também pode não apresentar CDG à temperatura ambiente.

#### 4.2.2.4 Conclusões sobre a sinterização a laser

A metodologia desenvolvida para a sinterização a laser mostrou-se eficiente em produzir corpos cerâmicos densos. Pela primeira vez foi realizada a sinterização a laser dos compostos CCTO e BCTO, cujo tempo total de processamento foi menor que 5 min, muito inferior ao necessário no processo de sinterização convencional.

Para as cerâmicas de CCTO, o tamanho médio de grãos (TMG) aumentou com o aumento da densidade de potência utilizada durante a sinterização; porém os valores encontrados (chegando a  $600 \text{ nm}$  para  $P_{max} = 1,2 \text{ W/mm}^2$ ) são, em geral, inferiores aos observados para as cerâmicas sinterizadas convencionalmente. Já no caso do BCTO, o TMG das cerâmicas sinterizadas a  $P_{max} = 1,1 \text{ W/mm}^2$  são comparáveis aos valores observados para as amostras deste material sinterizadas convencionalmente.

Em termos de (micro)estrutura, observou-se a incidência de uma fase intergranular do tipo  $\text{Cu}_\chi\text{O}$  em todas as cerâmicas processadas a laser, com  $\chi \rightarrow 2$  no caso do CCTO (no processamento convencional encontrou-se  $\chi \rightarrow 1$ ); já no caso do BCTO não foi possível inferir sobre a valência do Cu nesta fase  $\text{Cu}_\chi\text{O}$ . A observação de  $\chi \rightarrow 2$  indica que, durante o processamento a laser, como as taxas de resfriamento são extremamente elevadas ( $1900$  °C/min), não há tempo para a reoxidação total do  $\text{Cu}^+$ , tornando estável a fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  à temperatura ambiente. As consequências nas propriedades dielétricas foram que as cerâmicas de CCTO sinterizadas a laser apresentaram altos valores de  $\epsilon'$ , em torno de  $2000$  a  $1 \text{ kHz}$  ( $P_{max} = 1,4 \text{ W/mm}^2$ ), com baixa perda dielétrica ( $0,06$ ), por causa da alta resistividade da casca dos

grãos (resposta dominante em temperatura ambiente). Estes valores de perda dielétrica são baixos quando comparados aos das cerâmicas sinterizadas convencionalmente que também apresentaram CDG à temperatura ambiente ( $T_s \geq 1050$  °C). Desta forma, acreditamos que a sinterização a laser pode ser uma importante ferramenta para a otimização das propriedades dielétricas de cerâmicas de CCTO.

Já a resposta dielétrica do BCTO processado a laser apresentou valores típicos dos grãos ( $\epsilon' < 10^2$ ) à temperatura ambiente, semelhante ao que foi observado para as cerâmicas de CCTO sinterizadas convencionalmente a  $T_s = 980$  °C. Isto ocorre porque durante o processamento a laser há uma limitação da criação dos defeitos que geram os altos valores de condutividade dos grãos e, conseqüentemente, uma alteração da faixa de frequência da manifestação dielétrica (frequências de relaxação), quando comparada com as cerâmicas deste material sinterizadas convencionalmente.

Pode-se então concluir que o mecanismo que gera a CDG nestes dois materiais e, provavelmente, nos demais materiais da família ACTO é o mesmo e está relacionado com a manifestação de efeitos de *polarização interfacial* à temperatura ambiente quando os grãos das cerâmicas possuem um caráter semiconductor.

### 4.2.3 Sinterização assistida por campo elétrico (*flash sintering*)

Neste trabalho, além da sinterização convencional e a laser, o método de sinterização assistida por campo elétrico (*flash sintering*) foi empregado na produção de cerâmicas dos compostos  $ACu_3Ti_4O_{12}$  ( $A = Ca, Bi_{2/3}$ ). O procedimento utilizado foi o *dinâmico*, isto é, os experimentos consistiram em variar a temperatura a uma taxa constante (10 °C/mim) e aplicar um campo elétrico *dc* ( $E$ ) constante durante o processamento do material.

#### 4.2.3.1 *Flash sintering* do $CaCu_3Ti_4O_{12}$

Para ilustrar as características das grandezas monitoradas durante o *flash sintering*, curvas típicas dos comportamentos da voltagem aplicada  $V$ , da corrente elétrica através da amostra  $I$ , da densidade de potência dissipada  $P_v$  e da retração linear  $\epsilon$ , em função da temperatura são apresentadas na Figura 4.33a-d, respectivamente, para um ensaio conduzido no CCTO. Neste caso a tensão aplicada foi de 120 V (significando  $E = 60$  V/cm) e a corrente máxima programada  $I_{max}$  de 300 mA (implicando uma densidade de corrente  $J_{max} = 75$  mA/mm<sup>2</sup>). Valores maiores de corrente máxima foram evitados, pois foi observada uma

tendência de ocorrer falha mecânica (dano físico devido à ruptura dielétrica), similar ao que foi reportado para  $\text{BaTiO}_3$ <sup>28</sup> e  $\text{BaCeO}_3$ .<sup>107</sup>

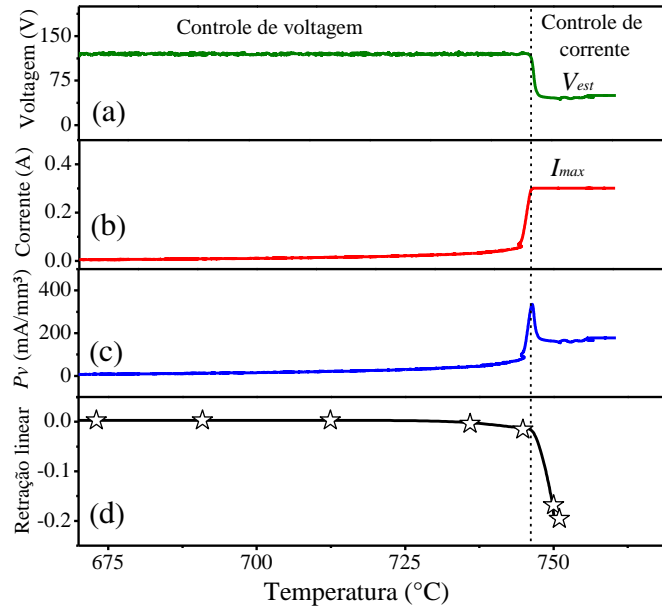


Figura 4.33 - Comportamentos de (a) voltagem aplicada  $V$ , (b) corrente através da amostra  $I$ , (c) densidade de potência dissipada na amostra  $P_v$  e (d) retração linear da amostra em função da temperatura para um experimento de *flash sintering* realizado no  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com uma tensão de 120 V e corrente máxima programada de 300 mA.

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 4.33a-b observa-se que, após a aplicação da tensão, a corrente elétrica através da amostra aumenta lentamente com a temperatura (controle de voltagem). Este aumento é considerável e altamente não-linear a partir de  $\sim 745$  °C, atingindo rapidamente (quase instantaneamente) o valor  $I_{max}$ , em que é observada uma alta densificação da cerâmica (Figura 4.33d), fenômeno conhecido por *flash sintering*. Neste momento a tensão diminui, para conservar constante a corrente previamente programada de 300 mA (controle de corrente), que é mantida por 1 min, período conhecido como regime estacionário, no qual a voltagem e, conseqüentemente, o campo elétrico atinge um valor constante ( $E_{est}$ ). Como a densidade de potência é definida como  $P_v = J E$ , um pico é observado para esta grandeza quando a fonte muda do modo de controle de tensão para o controle de corrente (Figura 4.33c), seguido de um valor estável no estado estacionário.

A Figura 4.34 apresenta a dependência da retração linear ( $\epsilon$ ) com a temperatura (do forno) para todas as cerâmicas de CCTO processadas em uma faixa de campo elétrico variando de  $E = 0$  (processamento convencional) a  $E = 60$  V/cm. Com o objetivo de fazer uma comparação mais adequada, o processamento convencional foi aqui realizado utilizando o



mesmo aparato experimental, igual formato da amostra (osso de cachorro, Figura 3.4) e idêntico tempo de patamar (1 min).

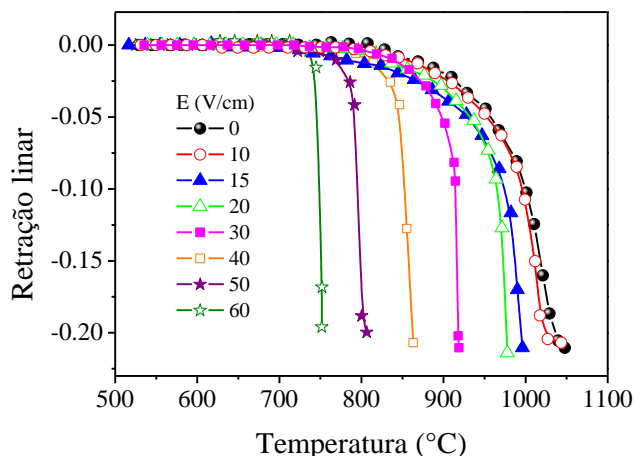


Figura 4.34 - Dependência da retração linear com a temperatura do forno durante a sinterização convencional ( $E = 0$  V/cm) e a sinterização assistida por campo elétrico do CCTO, na qual a corrente máxima programada foi de 300 mA (implicando  $J = 75$  mA/mm<sup>2</sup>); em ambos os casos o tempo de patamar foi 1 min.

Fonte: Elaborada pela autora.

Pode-se verificar que a sinterização ocorre em temperaturas menores para as cerâmicas processadas com campo elétrico, quando comparadas à cerâmica processada convencionalmente ( $E = 0$  V/cm). A única exceção é a amostra sinterizada a  $E = 10$  V/cm, cuja curva de retração (em vermelho) é muito similar àquela da amostra processada convencionalmente (preta); em ambos os casos a temperatura programada do forno foi de 1050 °C por 1 min. As densidades relativas determinadas pelo método de Arquimedes para todas as cerâmicas são apresentadas na Tabela 4.7, cujos valores variaram de 90 a 95%.

Tabela 4.7 - Campo elétrico aplicado ( $E$ ), densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ), temperaturas do forno ( $T_{forno}^{flash}$ ), estimada a partir da Equação 4.3 ( $T^*$ ) e medida com o pirômetro ( $T_{piro}^{flash}$ ) durante o *flash*, tamanho médio de grão (TMG), constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e tangente de perda ( $tg\delta$ ) medidas à temperatura ambiente e 1 MHz.

$E$ (V/cm)	$\rho_{rel}$ ( $\pm 1\%$ )	$T_{forno}^{flash}$ (°C)	$T^*$ (°C)	$T_{piro}^{flash}$ (°C)	TMG ( $\mu\text{m}$ )	$\epsilon'$ (1 MHz)	$tg\delta$
0	94	n/a <sup>†</sup>	n/a <sup>†</sup>	n/a <sup>†</sup>	0,64	1821	0,05
10	93	n/a <sup>†</sup>	1077	n/a <sup>†</sup>	1,32	3495	0,09
15	94	995	1066	1120	1,55	4867	0,19
20	95	975	1056	1113	0,98	4292	0,13
30	94	918	1013	1090	0,85	3269	0,07
40	93	860	976	1053	0,77	2743	0,06
50	91	800	956	1036	0,70	2629	0,05
60	90	750	944	1044	0,73	2990	0,06

<sup>†</sup> Para estas amostras o processo de aquecimento para a sinterização foi parado a uma temperatura de forno de 1050 °C, cuja correspondente temperatura medida com o pirômetro foi de 1050 °C ( $E = 0$  V/cm) e 1103 °C ( $E = 10$  V/cm); com tempo de patamar de 1 min, o mesmo que utilizou-se nos experimentos de *flash*.

Fonte: Elaborada pela autora.

Foram realizadas medidas de difração de raios X, utilizando o método do pó e em modo de varredura contínua, em algumas das cerâmicas produzidas por meio da sinterização assistida por campo elétrico, além da amostra processada convencionalmente. Os resultados são apresentados na Figura 4.35 e pode-se verificar que padrões de difração com fase cristalina única, referente ao CCTO, foram observados.

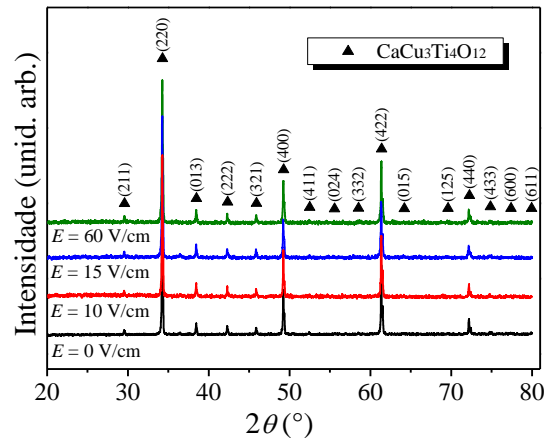


Figura 4.35 - Difratomogramas de raios X das cerâmicas de CCTO sinterizadas tanto convencionalmente ( $E = 0$  V/cm) quanto com auxílio de um campo elétrico. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base JCPDS:  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (PDF #01-075-2188).

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 4.36 apresenta a densidade de potência ( $P_v$ ) em função da temperatura durante a sinterização assistida por campo elétrico. Esta grandeza física segue um comportamento linear em baixas temperaturas quando os dados são plotados em um gráfico do tipo Arrhenius. Isto pode ser verificado no gráfico em destaque na Figura 4.36, no qual a condutividade  $\sigma = J/E = P_v/E^2$  é dada em função do inverso da temperatura, lembrando que antes do *flash*  $E$  é constante.

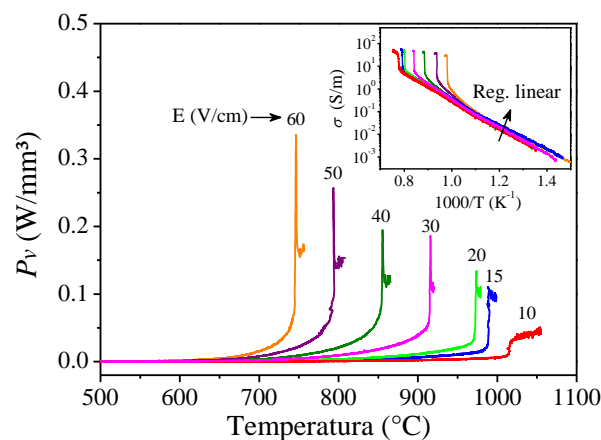


Figura 4.36 - Dependência da densidade de potência ( $P_v$ ) com a temperatura durante a sinterização assistida por campo elétrico do CCTO, com uma corrente limite de 300 mA ( $J = 75$  mA/mm<sup>2</sup>) e tempo de patamar de 1 min. No gráfico em destaque os dados são plotados em um gráfico do tipo Arrhenius, no qual a condutividade  $\sigma$  é dada em função do inverso da temperatura.

Fonte: Elaborada pela autora.

Este comportamento indica que o transporte de cargas elétricas, neste estágio inicial da sinterização (região linear), pode ser descrito por uma relação do tipo:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad , \quad (4.2)$$

em que  $\sigma_0$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  a energia de ativação envolvida e  $k_B$  a constante de Boltzmann. Neste estágio da sinterização, a hipótese é de que o processo de transporte elétrico seja controlado pela percolação através dos contatos partícula-partícula ao longo da amostra. Este fato é consistente com os valores estimados para  $E_a$ , que ficaram entre 1,0 e 1,3 eV, os quais são comparáveis com os valores para condução elétrica através dos contatos intergranulares (grão-grão) em eletrocerâmicas de CCTO estimados neste trabalho (Tabela 4.3) e também reportados na literatura.<sup>12-13,49,95</sup> No decorrer da sinterização,  $P_v$  diverge do comportamento linear e apresenta um pico, caracterizando o evento *flash*. Na sequência,  $P_v$  atinge um valor estável para o estado estacionário, no qual a fonte passa a controlar a corrente fluindo no circuito e não mais a tensão, como apresentado na Figura 4.33.

O aumento abrupto da densidade de potência (efeito não-linear) sugere que durante o *flash* a temperatura da amostra deve ser maior que a temperatura do forno devido ao aquecimento por efeito Joule. Uma estimativa da temperatura atingida pela amostra pode ser obtida utilizando a teoria de radiação de corpo negro, considerando que a potência dissipada é igual ao aumento da radiação (que é proporcional a  $T^4$ , segundo a lei de Stefan Boltzmann), o que leva à seguinte equação que relaciona a temperatura da amostra ( $T^*$ ) à temperatura do forno ( $T_{forno}$ )<sup>26,31,86,90</sup>

$$\frac{T^*}{T_{forno}} = \left[ 1 + \frac{1000 P_v}{e_m \sigma_{SB}} \left( \frac{V}{A} \right) \right]^{1/4} \quad , \quad (4.3)$$

em que  $P_v$  é a potência dissipada (em mW/mm<sup>3</sup>),  $V/A$  é a razão entre o volume e a área superficial da amostra (em mm),  $\sigma_{SB} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^2\text{K}^{-4}$  é a constante de Stefan Boltzmann e  $e_m$  a emissividade da amostra. O valor de  $e_m$  foi considerado 0,9, válido para a maioria dos óxidos cerâmicos. Neste modelo as perdas de calor por convecção e condução são desprezadas. Os valores de temperatura  $T^*$  estimados utilizando a Equação (4.3) estão incluídos na Tabela 4.7, juntamente com a temperatura do forno no momento do *flash* ( $T_{forno}^{flash}$ ) e, como esperado,  $T^*$  é maior que  $T_{forno}^{flash}$ . Note que  $T^*$  diminui com o aumento de  $E$ .

Para uma melhor caracterização da temperatura das cerâmicas durante o *flash sintering*, foram realizadas medidas da temperatura real (na superfície) da amostra usando um pirômetro óptico. A evolução temporal desta temperatura ( $T_{piro}$ ) é apresentada para o caso de  $E = 30 \text{ V/cm}$

na Figura 4.37, juntamente com a temperatura do forno ( $T_{forno}$ ) para comparação. As duas temperaturas coincidem inicialmente (região indicada como linear). Nesta região, a temperatura do forno e também do pirômetro obedecem uma expressão do tipo  $T = T_0 + \beta t$ , com  $\beta = 10$  °C/min como foi programado. No regime indicado como FAST,  $T_{piro}$  difere de  $T_{forno}$  com o tempo. Este efeito é abruptamente acentuado no momento do *flash*. O estabelecimento do estado estacionário logo após o *flash*, no qual a corrente atinge seu valor máximo e  $P_v$  um valor estável (vide descrição em relação à Figura 4.33), leva a temperatura da amostra a atingir um valor também estável ( $T_{piro}^{flash}$ ). Quando a fonte de tensão é desligada, as duas temperaturas  $T_{forno}$  e  $T_{piro}$  voltam a coincidir, como esperado. Os valores de temperatura da amostra resultantes do *flash* ( $T_{piro}^{flash}$ ) também são apresentados na Tabela 4.7. Nota-se que  $\Delta T = T_{piro}^{flash} - T_{forno}^{flash}$ , aumenta sistematicamente com o aumento do campo elétrico: de  $\Delta T = 125$  °C para  $E = 15$  V/cm a  $\Delta T = 294$  °C para  $E = 60$  V/cm. No caso da cerâmica sinterizada a  $E = 10$  V/cm, que apresentou um comportamento do tipo convencional (com a temperatura do forno final de 1050 °C, igual a utilizada para  $E = 0$  V/cm), a diferença entre a temperatura do forno e a medida pelo pirômetro foi de 53 °C.

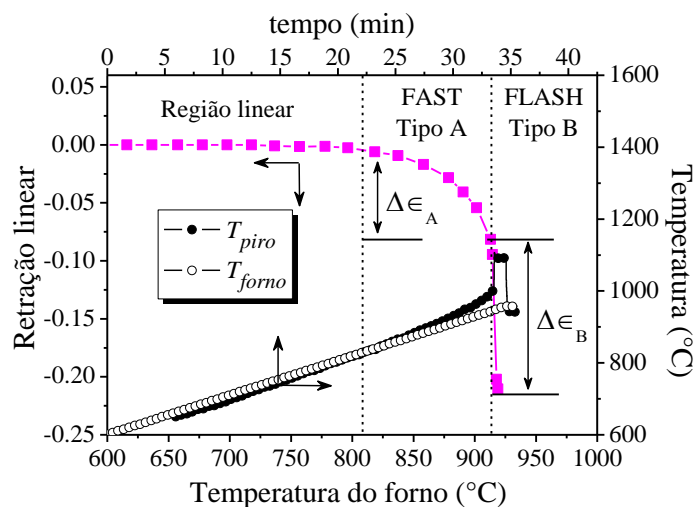


Figura 4.37 - Dependência da retração linear com a temperatura do forno (escala à esquerda e embaixo) e evolução temporal de ambas as temperaturas, do forno e do pirômetro (escala à direita e acima), durante a sinterização do CCTO sob um campo elétrico de 30 V/cm. Três regiões foram delimitadas, nomeadas: linear; FAST (Tipo A); e FLASH (Tipo B). As regiões FAST e FLASH contribuem com  $\Delta\epsilon_A$  e  $\Delta\epsilon_B$ , respectivamente, para a retração linear total ( $\Delta\epsilon$ ).

Fonte: Elaborada pela autora.

Vale ressaltar que o pirômetro mede a temperatura na superfície da amostra  $T_{piro}^{flash}$ , a qual pode ser um pouco menor que a temperatura no volume da cerâmica. Ainda assim, este valor é muito mais próximo desta temperatura real atingida pela amostra do que  $T_{forno}^{flash}$  (medido

com um termopar posicionado muito próximo a cerâmica). Além disso,  $T_{piro}^{flash}$ , para todos os valores de  $E$ , é maior que a temperatura  $T^*$  estimada pela Equação (4.3), indicando que esta última pode subestimar a temperatura real da amostra.

Ainda na Figura 4.37, foram separados dois tipos de contribuição à retração linear total ( $\Delta\epsilon$ ). O primeiro tipo de retração, região FAST (ou do Tipo A), é aquela na qual a sinterização é acelerada em comparação ao processamento convencional (ver Figura 4.34 e comparar a curva preta  $E = 0$  V/cm com a magenta  $E = 30$  V/cm), cuja contribuição à retração linear total é  $\Delta\epsilon_A$ . Já a retração na região FLASH (ou do Tipo B) é aquela na qual a sinterização acontece quase que instantaneamente (observe que nesta região a retração é quase uma linha vertical), cuja contribuição para a retração total foi denominada  $\Delta\epsilon_B$ . Deste modo, a retração linear total é a soma destas duas contribuições:  $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_A + \Delta\epsilon_B$  (válida para  $E > 10$  V/cm). Os valores de  $\Delta\epsilon$  em função do campo elétrico aplicado durante a sinterização são apresentados na Figura 4.38; agora, no domínio do campo elétrico, três regimes são distinguíveis, como discutido a seguir.

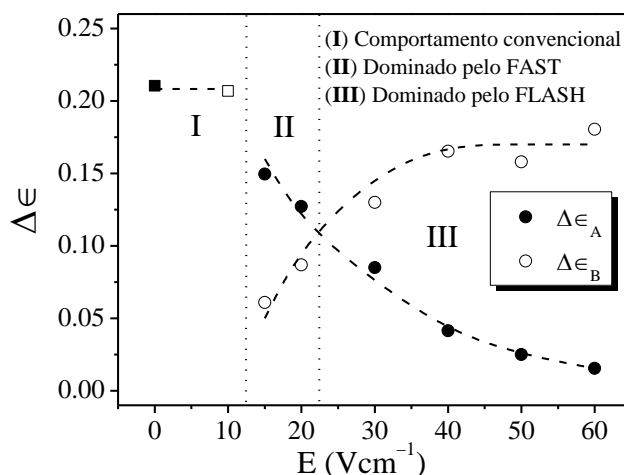


Figura 4.38 - Contribuição à retração linear total ( $\Delta\epsilon$ ) atribuída aos comportamentos: (I) convencional; (II) dominado pelo FAST; e (III) dominado pelo FLASH.  $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_A + \Delta\epsilon_B$  para as regiões (II) e (III). As linhas tracejadas são apenas guia para os olhos.

Fonte: Elaborada pela autora.

Note que no caso da cerâmica sinterizada a 10 V/cm (quadrado aberto) a retração total  $\Delta\epsilon$  é similar àquela observada na cerâmica convencional (quadrado fechado). Deste modo, este primeiro regime foi denominado (I) com comportamento do tipo convencional. Já o regime (II) é dominado pelo comportamento FAST, no sentido que a contribuição  $\Delta\epsilon_A$  é maior que  $\Delta\epsilon_B$ . Finalmente, tem-se o regime (III), dominado pelo FLASH, no qual a retração total é mais influenciada por  $\Delta\epsilon_B$ . Vários materiais como, por exemplo, 3YSZ<sup>26</sup> e TiO<sub>2</sub><sup>31</sup> apresentam um regime puramente FAST, em que há melhora da sinterização, mas não ocorre o evento *flash*.

Entretanto, para o CCTO não foi verificado um comportamento puramente FAST para  $E < 15$  V/cm, notando que a faixa de campo entre 10 e 15 V/cm é apenas 5 V/cm.

É razoável concluir que no regime FAST (responsável por  $\Delta\epsilon_A$ ) o efeito Joule deve contribuir de alguma forma para a melhora na taxa de sinterização do material (ver Figura 4.37). Na literatura acredita-se que, neste regime, o campo elétrico atua no sentido de aumentar as taxas de sinterização devido à redução da energia do contorno de grão como resultado da interação do campo elétrico com cargas espaciais desta microrregião.<sup>73-75</sup> Já no regime FLASH (responsável por  $\Delta\epsilon_B$ ), embora certamente haja contribuição do efeito Joule, o mecanismo responsável pela sinterização do material tão rapidamente ainda não é totalmente claro, sendo uma discussão em aberto. Em nossos resultados, observa-se na Tabela 4.7 que a temperatura atingida pela amostra ( $T_{piro}^{flash}$ ) é menor na região dominada pelo FLASH (maiores  $E$ ) do que na região dominada pelo FAST (menores  $E$ ); por exemplo:  $T_{piro}^{flash} = 1044$  °C para  $E = 60$  V/cm contra  $T_{piro}^{flash} = 1120$  °C para  $E = 15$  V/cm. Em outras palavras, apesar da influência não negligenciável do aumento da temperatura da amostra devido ao efeito Joule, há indícios de que este pode não ser o único fator contribuindo com a sinterização durante o *flash*.

Neste sentido, embora recentemente (desde 2015) o efeito da temperatura como fator responsável pela *ignição* do *flash* tem sido considerado bastante plausível, isto é, nas condições em que o *flash* ocorre é gerado mais calor do que pode ser dissipado, levando a um aumento instável da temperatura (*thermal runaway*),<sup>78,85</sup> ele ainda não é suficiente para explicar as altas taxas de densificação que ocorrem no *desenvolvimento* do fenômeno. Estimativas da temperatura real da amostra sugerem que ela certamente contribui para a melhora dos processos de difusão iônica e transporte de massa durante a densificação do material, porém não pode, por si só, explicar o caráter instantâneo ou quase instantâneo (ou seja: *flash*) da sinterização.<sup>86</sup>

Dessa forma, surge então outra hipótese, proposta pelo Prof. Dr. Rishi Raj e seu grupo de pesquisa,<sup>26,30-31,86-88,90</sup> na qual consideram que a sinterização pode também ser melhorada pela geração de uma avalanche de defeitos (pares de *Frenkel*, ou seja, uma vacância e um correspondente íon intersticial) induzidos pelo campo elétrico durante o *flash*. Estes defeitos perderiam suas cargas (tornam-se eletricamente neutros), liberando elétrons e buracos que poderiam migrar em direção aos eletrodos, resultando em condução elétrica, ou seja, o aumento significativo da corrente seria consequência direta da indução destes defeitos. Ocasionalmente estes elétrons e buracos podem recombinar, o que deve dar origem à luminescência óptica em comprimentos de ondas específicos, como reportado na Ref. (88), por exemplo. Outro trabalho na literatura que reforça esta ideia de criação de defeitos como mecanismo por trás do fenômeno

de *flash* é aquele reportando o surgimento reversível de uma fase cristalina secundária pseudo-cúbica durante o *flash sintering* da zircônia dopada com ítria (3YSZ), de estrutura tetragonal.<sup>87</sup> A real explicação deste resultado é ainda uma incógnita, contudo tal evento deve envolver um processo de nucleação promovido pelo campo elétrico segundo os autores do único trabalho até agora sobre esta nova descoberta.<sup>87</sup> Além disso, na sequência deste trabalho, demonstraremos que os nossos resultados também reforçam a hipótese de defeitos induzidos pelo campo elétrico contribuindo para a sinterização do material, além do efeito da temperatura real que a amostra atinge, durante o *flash*.

Na Figura 4.39 são apresentadas micrografias das cerâmicas de CCTO processadas aplicando-se diferentes  $E$ . Todas as cerâmicas exibiram microestrutura homogênea e densa (corroborando as altas densidades medidas pelo método de Arquimedes). Os valores estimados de tamanho médio de grãos (TMG) estão incluídos na Tabela 4.7 e, para uma análise comparativa apropriada, são também apresentados em função do campo elétrico aplicado durante a sinterização na Figura 4.40.

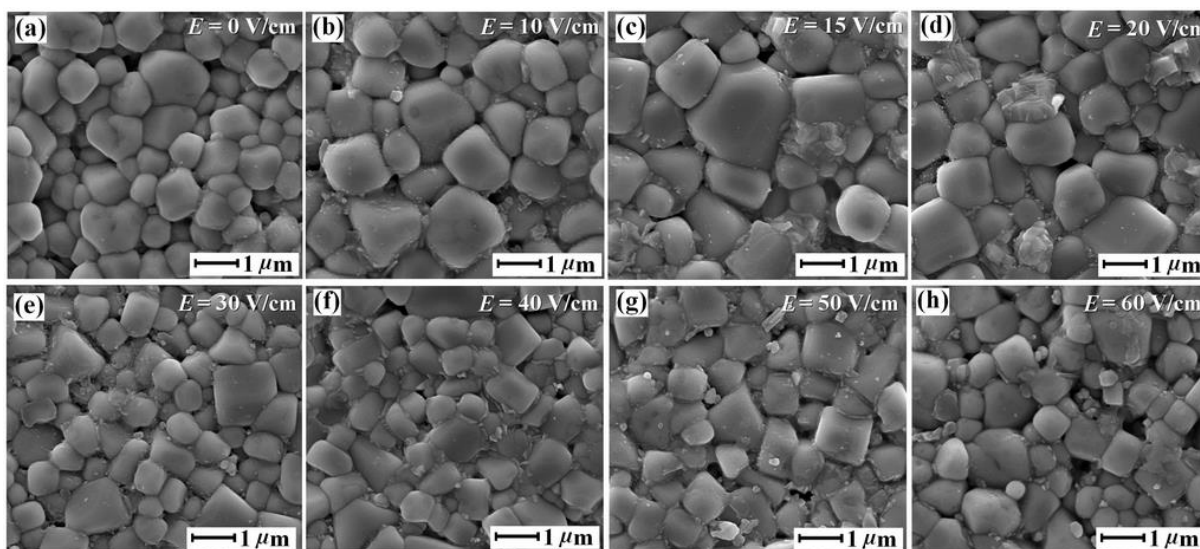


Figura 4.39 - Micrografias das cerâmicas de CCTO sinterizadas sob diferentes campos elétricos  $E$ , cujos valores são apresentados no canto superior direito de cada imagem.

Fonte: Elaborada pela autora.

O TMG inicialmente aumenta com o aumento de  $E$ , atingindo seu valor máximo em  $E = 15$  V/cm. Para campos maiores, o TMG diminui sistematicamente. Há um consenso de que a aplicação de baixos campos (regime FAST) atua no sentido de inibir o crescimento de grãos das cerâmicas.<sup>26,73-74</sup> Já no regime FLASH esta concordância ainda não existe, uma vez que alguns materiais apresentam crescimento de grãos com o aumento da magnitude do campo<sup>31,79</sup> e, em contrapartida, outros materiais mostram uma diminuição do TMG com o aumento de  $E$ .<sup>28</sup>

Na Figura 4.40, dividiu-se os dados em três regiões (I, II e III), em conformidade com os regimes apresentados na Figura 4.38. O crescimento de grãos observado na região (I), para  $E < 15$  V/cm, deve ser atribuído ao aumento na temperatura devido à dissipação de energia. Isto porque as amostras processadas a  $E = 0$  V/cm e  $E = 10$  V/cm passaram pela mesma programação de temperatura do forno, mas com o campo elétrico a amostra atingiu uma maior temperatura (Tabela 4.7). Neste caso, o campo elétrico atuou somente no sentido de aumentar a temperatura da amostra e não foi suficiente para melhorar as taxas de sinterização (Figura 4.34). Isto se deve à competição entre densificação e crescimento de grãos, lembrando que ambos atuam no sentido da redução da energia livre superficial e, portanto, são proporcionais ao recíproco do tamanho de grão. O resultado é a observação de um comportamento do tipo convencional para  $E = 10$  V/cm. Este raciocínio poderia também explicar o aumento denominado “anômalo” do TMG que Jha et al.<sup>31</sup> observaram para o  $\text{TiO}_2$  em baixos campos, estudo no qual a retração linear também demonstrou comportamento semelhante ao da amostra processada convencionalmente, enquanto que a temperatura da amostra sofreu aumento devido à dissipação de energia.

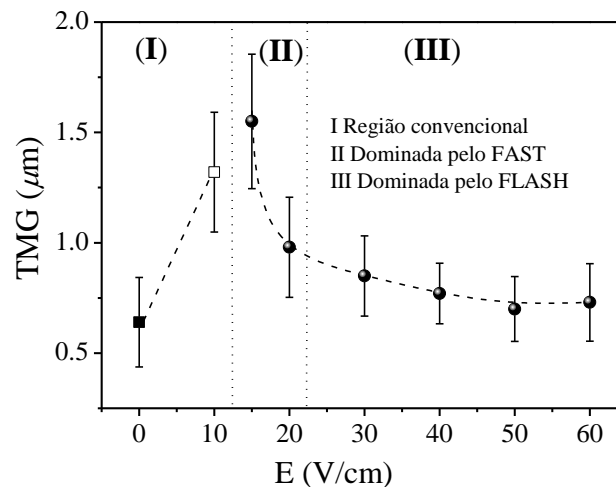


Figura 4.40 - Dependência do tamanho médio de grãos (TMG) com o campo elétrico utilizado durante a sinterização do CCTO. Estão delimitadas as regiões: (I) convencional; (II) dominada pelo FAST; e (III) dominada pelo FLASH, conforme identificação original na Figura 4.38. As barras indicam a distribuição dos tamanhos de grão e as linhas tracejadas são apenas guia para os olhos.

Fonte: Elaborada pela autora.

Para a região dominada pelo FAST (II),  $15 \leq E < 30$  V/cm, a tendência da inibição do crescimento de grãos está de acordo com o observado na literatura.<sup>26,73-74</sup> O mecanismo proposto para explicar este resultado do ponto de vista termodinâmico, envolve a imobilização (*pinning*) das interfaces grão-grão promovida pela diminuição da energia livre superficial provocada pela ação do campo elétrico<sup>72</sup> ou, alternativamente, uma interação do campo com as



cargas espaciais nesta microrregião.<sup>73-75</sup> Para  $E = 15$  V/cm, localizado na fronteira entre a região (I) e (II), o aumento na temperatura é aparentemente ainda responsável por um pequeno aumento do TMG, como na região (I). Finalmente, em relação à sinterização dominada pelo FLASH, região (III), a influência do campo elétrico atuou no sentido de inibir o crescimento de grãos no CCTO. Vale ressaltar que o processamento em altas temperaturas ( $\sim 1100$  °C) leva ao crescimento dos grãos no CCTO, como demonstrado na Seção 4.2.1. Consequentemente, uma diminuição na temperatura de sinterização (Tabela 4.7) pode explicar a obtenção de grãos menores para  $E \geq 30$  V/cm.

Realizou-se a caracterização dielétrica à temperatura ambiente tanto do material cerâmico sinterizado convencionalmente quanto daqueles produzidos com auxílio de campo elétrico. A Figura 4.41a ilustra a dependência da constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) com a frequência para estas amostras. Para cerâmicas sinterizadas em maiores campos ( $E \geq 30$  V/cm), uma única dispersão dielétrica é observada, resultando em dois platôs na permissividade; este foi o mesmo comportamento observado para o material cerâmico sinterizado convencionalmente ( $E = 0$  V/cm). Já em menores campos ( $E < 30$  V/cm), duas dispersões dielétricas são verificadas, levando a observação de três platôs em  $\epsilon'$ . Em todos os casos, os altos valores de permissividade ( $\epsilon' > 10^3$ ) à temperatura ambiente devem ser associados à manifestação de efeitos de *polarização interfacial* (casca dos grãos, contorno de grão e interface eletrodo-material) nesta temperatura. Como demonstrado na Seção 4.2.1.3, isto ocorre em cerâmicas que possuem grãos semicondutores.

Medidas de  $\epsilon'$  em diferentes temperaturas foram então realizadas para verificação de quais respostas dielétricas são dominantes à temperatura ambiente. Dois exemplos são apresentados nas Figuras 4.41b e c, para o CCTO sinterizado sob  $E = 60$  V/cm (comportamento de maiores campos) e  $E = 15$  V/cm (comportamento de menores campos), respectivamente. Nota-se que para  $E = 60$  V/cm (Figura 4.41b), três platôs são detectados (nas faixas de temperatura e frequência medidas), sendo o de menor permissividade relacionado ao núcleo dos grãos, seguido da resposta dielétrica dominada pela casca dos grão e, finalmente, pelos contornos de grãos, como indicado pelas linhas tracejadas. Além disso, à temperatura ambiente (297 K), as respostas dielétricas dominantes são as da casca dos grãos (platô em maiores frequências) e dos contornos de grão (em menores frequências). Voltando para a Figura 4.41a, pode-se então concluir que para  $E \geq 30$  V/cm o platô de menor permissividade refere-se à resposta dominada pela casca dos grãos, enquanto que o de maior permissividade está relacionado aos contornos de grão, como indicado. Já no caso do material sinterizado sob  $E =$

15 V/cm (Figura 4.41c), foram verificados 4 platôs na permissividade relacionados: ao núcleo dos grãos, casca dos grãos, contornos de grão e eletrodo; sendo estas 3 últimas respostas detectadas à temperatura ambiente. Logo, os 3 platôs em  $\varepsilon'$  na Figura 4.41a para o CCTO sinterizado sob  $E < 30$  V/cm são relacionados, de menores para maiores frequências, respectivamente, à casca dos grãos, aos contornos de grão e ao eletrodo.

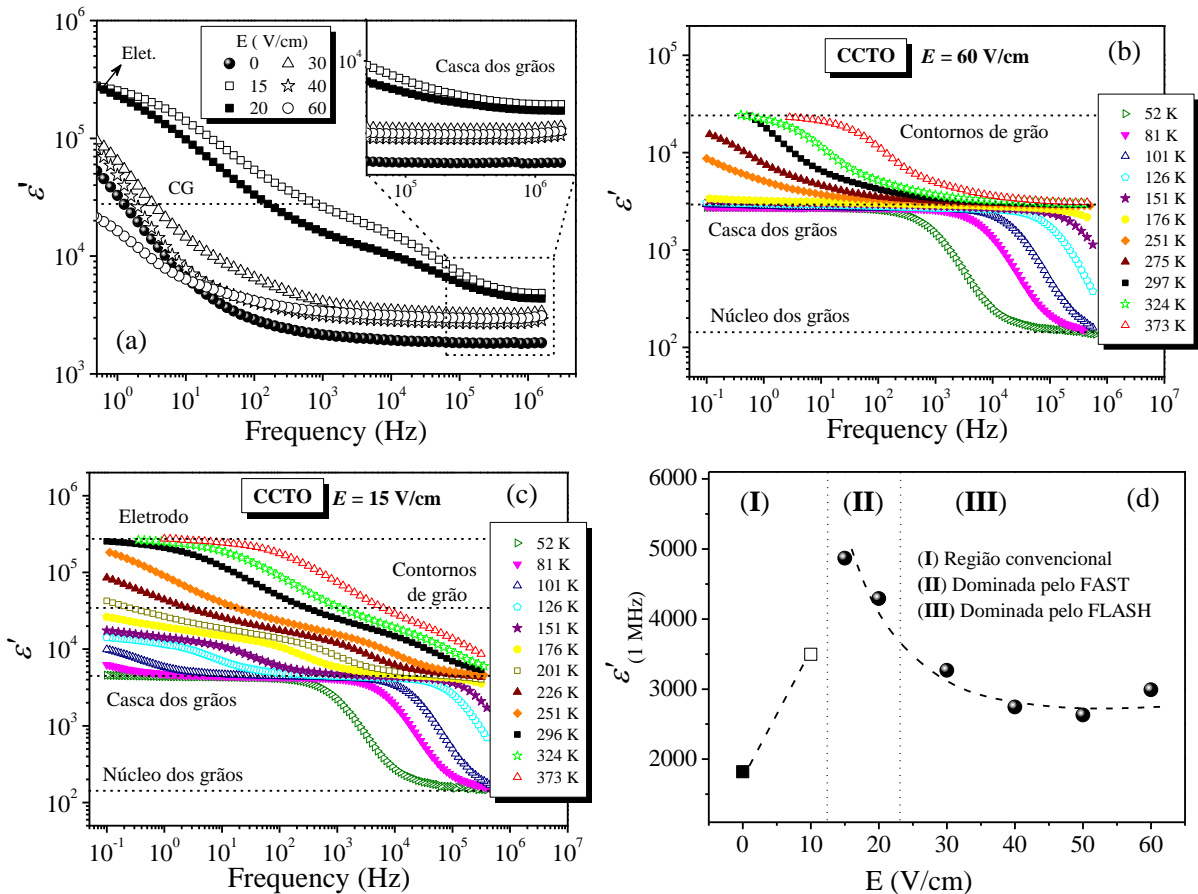


Figura 4.41 - (a) Constante dielétrica  $\varepsilon'$  em função da frequência, medida à temperatura ambiente, para cerâmicas de CCTO sinterizadas sob diferentes campos elétricos  $E$ ; (b)-(c)  $\varepsilon'$  em função da frequência, medida em diferentes temperaturas, para as cerâmicas sinterizadas com  $E = 60$  V/cm e 15 V/cm, respectivamente; (d) variação de  $\varepsilon'$ , medida à temperatura ambiente e 1 MHz, com o campo elétrico aplicado durante a sinterização, estão delimitadas as regiões (I)-(III), conforme identificação original na Figura 4.38. As linhas tracejadas são apenas guia para os olhos.

Fonte: Elaborada pela autora.

Note, no gráfico em destaque da Figura 4.41a, que o platô em  $\varepsilon'$  dominado pela resposta da casca dos grãos é bem definido (na mesma região de frequência) para todas as cerâmicas; deste modo, decidiu-se comparar os dados em 1 MHz. Os valores de  $\varepsilon'$  extraídos nesta frequência, juntamente com a  $tg\delta$ , são apresentados na Tabela 4.7 e são também plotados, para maior clareza em termos de comportamento, em função do campo elétrico utilizado durante a sinterização na Figura 4.41d. O comportamento de  $\varepsilon'$  em função de  $E$  é muito similar àquele

observado para o TMG (compare as Figuras 4.40 e 4.41d), sugerindo que a microestrutura obtida modifica as propriedades finais das cerâmicas. Este resultado pode ser qualitativamente explicado, assumindo que a microestrutura da cerâmica obedece um modelo de associação em série entre os grãos e os contornos de grão, a partir do qual a permissividade macroscópica (medida) destas microrregiões satisfaz, respectivamente:

$$\varepsilon'_g{}^{(\text{mac})} \cong \varepsilon'_g{}^{(\text{esp})} \quad , \quad (4.4)$$

$$\varepsilon'_{cg}{}^{(\text{mac})} \cong \varepsilon'_{cg}{}^{(\text{esp})} \frac{D}{d_{cg}} \quad , \quad (4.5)$$

em que “esp” refere-se ao valor específico (ou intrínseco),  $D \equiv \text{TMG}$  e  $d_{cg}$  é a espessura do contorno de grão e assume-se que  $D \gg d_{cg}$ . No cenário em que a microestrutura da cerâmica é composta de núcleo, casca dos grãos e contornos de grão associados em série, pode-se demonstrar que uma expressão equivalente à Equação (4.5) vale também para a casca dos grãos, assumindo a forma:

$$\varepsilon'_{casca}{}^{(\text{mac})} \cong \varepsilon'_{casca}{}^{(\text{esp})} \frac{D}{d_{casca}} \quad , \quad (4.6)$$

com  $D = d_{nucleo} + d_{casca}$ . Deste modo, a permissividade macroscópica da casca dos grãos deve depender do TMG ( $D$ ), como verificado a partir das Figuras 4.40 e 4.41d.

#### 4.2.3.2 Flash sintering do $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

O processamento assistido por campo elétrico foi aplicado também para a produção de cerâmicas de BCTO, partindo do pó calcinado a 800 °C. O procedimento foi semelhante ao realizado para o CCTO, ou seja, a corrente máxima programada permaneceu também por 1 min após o *flash*, mas no caso do BCTO com valor de 200 mA (o que significa  $J \sim 55 \text{ mA/mm}^2$ ). Os resultados são apresentados a seguir.

A Figura 4.42 mostra a dependência da retração linear em função da temperatura para todas as cerâmicas de BCTO processadas em uma faixa de campo elétrico variando de  $E = 0,0$  a  $E = 15,0 \text{ V/cm}$ . Pode-se perceber que os campos são menores que os utilizados para a sinterização do CCTO. Valores maiores de campo implicaram na ocorrência de falha mecânica (ruptura dielétrica), devido à natureza química diferente destes materiais, apesar da semelhança estrutural. Observa-se uma curva de retração linear com duas etapas de contração, por causa da reação exotérmica para a formação da fase BCTO, como foi explicado na Seção 4.2.1 (Figura 4.5b). Mais uma vez, a sinterização ocorre em temperaturas (de forno) menores para o material processado sob campo elétrico em relação ao processado convencionalmente ( $E = 0,0 \text{ V/cm}$ ).

As densidades relativas destas cerâmicas, determinada pelo princípio de Arquimedes, são apresentadas na Tabela 4.8, e variaram de 90 a 98%.

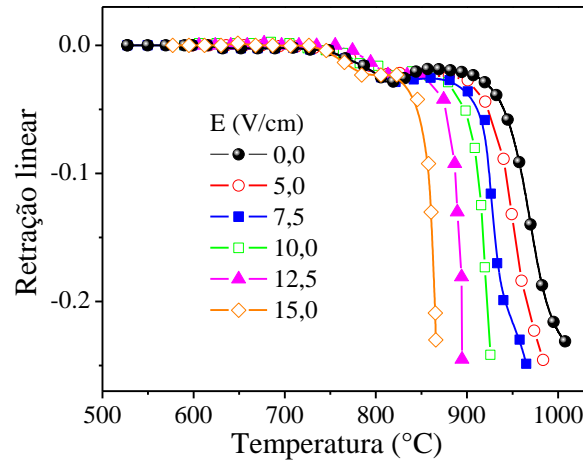


Figura 4.42 - Dependência da retração linear com a temperatura do forno durante a sinterização convencional ( $E = 0,0$  V/cm) e a sinterização assistida por campo elétrico do BCTO, na qual a corrente máxima programada foi de 200 mA (implicando  $J = 55$  mA/mm<sup>2</sup>), em todos os casos o tempo de patamar foi 1 min. Para a amostra processada sob 5,0 V/cm a densidade de corrente máxima atingida foi de  $\sim 28$  mA/mm<sup>2</sup>.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 4.8 - Campo elétrico ( $E$ ), densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ), temperatura do forno no momento do *flash* ( $T_{forno}^{flash}$ ), temperatura estimada a partir da Equação 4.3 ( $T^*$ ) e tamanho médio de grão (TMG) para as cerâmicas de BCTO sinterizadas com auxílio de um campo elétrico.

$E$ (V/cm)	$\rho_{rel} (\pm 1\%)$	$T_{forno}^{flash}$ (°C)	$T^*$ (°C)	TMG ( $\mu\text{m}$ )
0,0	97	n/a <sup>†</sup>	n/a <sup>†</sup>	$1,6 \pm 0,8$
5,0	94	n/a <sup>††</sup>	991	$1,4 \pm 0,7$
7,5	98	930	966	$0,8 \pm 0,8$
10,0	95	912	954	$0,8 \pm 0,5$
12,5	95	885	941	$0,9 \pm 0,5$
15,0	90	855	923	$1,1 \pm 0,6$

<sup>†</sup> Para esta amostra o processo de sinterização foi parado quando o forno atingiu uma temperatura de 1010 °C.

<sup>††</sup> Neste caso a temperatura máxima do forno foi de 980 °C.

Fonte: Elaborada pela autora.

A densidade de corrente ( $J$ ) em função da temperatura durante a sinterização assistida por campo elétrico do BCTO é apresentada na Figura 4.43. Esta grandeza segue um comportamento linear (do tipo Arrhenius) em baixas temperaturas, similar ao que foi observado para o CCTO (isto pode ser verificado no destaque da figura, no qual a condutividade é dada em função do inverso da temperatura). Nesta região (linear) os valores estimados para a energia de ativação  $E_a$ , a partir da Equação de Arrhenius (4.2), estiveram entre 1,0 e 1,3 eV, os mesmos obtidos para o CCTO. No decorrer da sinterização  $J$  diverge do comportamento linear, apresentando uma “anomalia”, caracterizada por um ombro na curva de densidade de corrente,

que aparece antes do aumento abrupto na condutividade (*flash*). Este comportamento é diferente daquele observado para o CCTO (Figura 4.33). Pode-se notar que no evento *flash* a corrente máxima programada  $J \sim 55 \text{ mA/mm}^2$  é atingida (quase que instantaneamente), com exceção do material processado sob  $E = 5,0 \text{ V/cm}$  em que a corrente máxima programada nunca é atingida, caracterizando um comportamento puramente FAST.

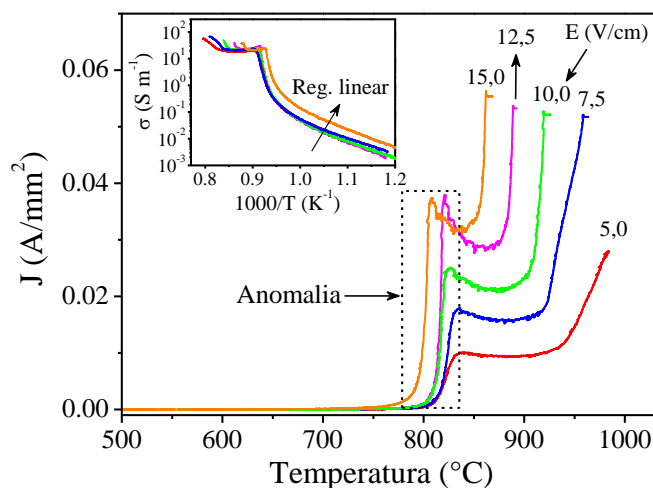


Figura 4.43 - Dependência da densidade de corrente ( $J$ ) com a temperatura durante a sinterização assistida por campo elétrico do BCTO, com uma corrente limite de  $200 \text{ mA}$  ( $J \sim 55 \text{ mA/mm}^2$ ) e tempo de patamar de  $1 \text{ min}$ . Para a amostra processada sob  $5,0 \text{ V/cm}$  a densidade de corrente máxima atingida é de  $\sim 28 \text{ mA/mm}^2$ .

Fonte: Elaborada pela autora.

A temperatura em que a anomalia começa a se manifestar está em torno de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , havendo uma diminuição com o aumento da magnitude do campo elétrico, por exemplo, para  $E = 5,0 \text{ V/cm}$  o início deste ombro está em  $810 \text{ }^\circ\text{C}$ , já para  $E = 15,0 \text{ V/cm}$  está em  $795 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se lembrarmos da análise térmica para o pó precursor de BCTO (Figura 4.1b), uma reação exotérmica é observada em torno de  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , devida à reação para a formação da fase final BCTO, como discutido na Seção 4.1. Como no pó calcinado a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  ainda há fases intermediárias (Figura 4.2b) esta reação é então esperada. Além disso, a diminuição da temperatura em que este ombro aparece com o aumento de  $E$  dá um indicativo de que o campo elétrico pode influenciar (acelerar) esta reação. Esta observação nos levou a conduzir experimentos nos pós precursores, ainda amorfos, cujos resultados serão apresentados nas próximas seções para o CCTO e BCTO, sendo uma novidade neste tópico de processamento de materiais.

Para estimar o aumento na temperatura das amostras durante o processamento assistido por campo elétrico, utilizou-se novamente a Equação (4.3). Os valores de temperatura atingida pela amostra ( $T^*$ ), juntamente com a temperatura do forno no momento do *flash* ( $T_{\text{forno}}^{\text{flash}}$ ) estão

incluídos na Tabela 4.8. Como esperado,  $T^*$  é maior que  $T_{forno}^{flash}$  e, assim como no caso do CCTO, diminui sistematicamente com o aumento de  $E$ .

Os difratogramas de raios X de amostras representativas, medidos utilizando o método do pó e em modo de varredura contínua, são apresentados na Figura 4.44. Padrões de difração com fase cristalina única referentes ao BCTO foram observados, indicando que as fases intermediárias presentes no pó de partida difundem completamente na matriz durante o processo de sinterização.

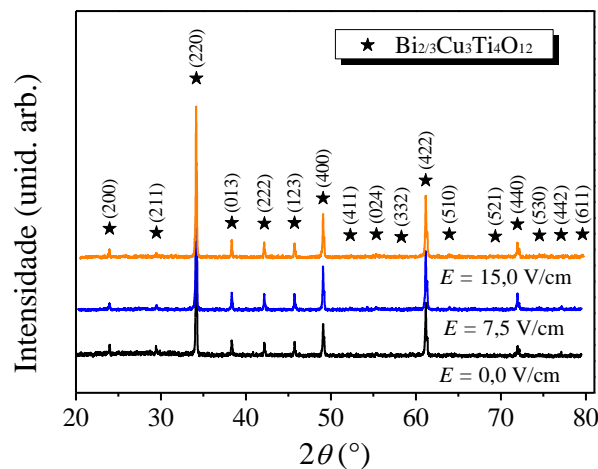


Figura 4.44 - Difratogramas de raios X das cerâmicas de BCTO sinterizadas tanto convencionalmente ( $E = 0$  V/cm) quanto com auxílio de um campo elétrico. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base JCPDS:  $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (PDF #01-080-1343).

Fonte: Elaborada pela autora.

Em relação à microestrutura, na Figura 4.45 são apresentadas as micrografias da superfície das cerâmicas, após polimento e ataque térmico em 850 °C. Pode-se observar que todas as cerâmicas apresentam microestrutura densa, reforçando os altos valores de densidade apresentados na Tabela 4.8. Nesta tabela estão também incluídos os valores de tamanho médio de grão (TMG), a partir dos quais verifica-se que o campo elétrico atuou no sentido de inibir o crescimento do TMG em relação ao material sinterizado convencionalmente ( $E = 0,0$  V/cm). Os valores de TMG variaram de 1,6  $\mu\text{m}$  para  $E = 0,0$  V/cm a 0,8  $\mu\text{m}$  para  $E = 7,5$  e 10,0 V/cm.

Finalmente, para se ter uma ideia, a constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) medida à temperatura ambiente para amostras processadas sob diferentes campos elétricos pode ser visualizada no APÊNDICE B. Todas as cerâmicas apresentaram uma dispersão dielétrica, cujos altos valores de  $\epsilon'$  ( $> 10^3$ ) devem ser associados a efeitos de polarização interfacial. Como discutido nas Seções 4.2.1.3 e 4.2.2.3, para as cerâmicas sinterizadas convencionalmente e a laser, respectivamente, a manifestação de valores de constante dielétrica gigante à temperatura

ambiente indica que grãos semicondutores foram gerados durante a sinterização. Um estudo mais aprofundado das propriedades dielétricas das cerâmicas de BCTO produzidas por meio da sinterização assistida por campo elétrico será objeto de investigações futuras.

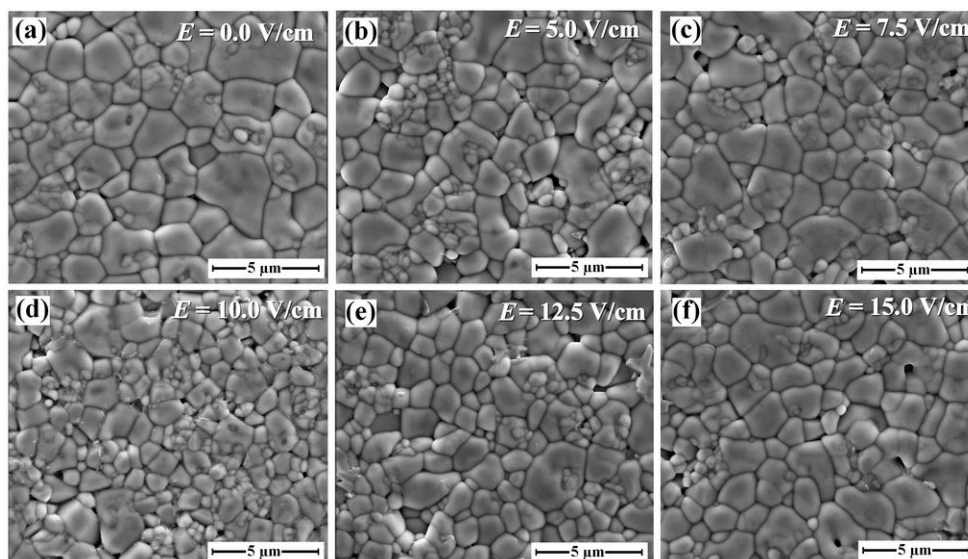


Figura 4.45 - Micrografias das cerâmicas de BCTO sinterizadas em diferentes campos elétricos  $E$ , cujos valores são apresentados no canto superior direito de cada imagem.

Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.2.3.3 Conclusões sobre sinterização assistida por campo elétrico (*flash sintering*)

A sinterização assistida por campo elétrico (*flash sintering*) foi aplicada, pela primeira vez, para a produção de cerâmicas de  $ACu_3Ti_4O_{12}$  (ACTO, com  $A = Ca, Bi_{2/3}$ ), utilizando campos nas faixas  $0 \leq E \leq 60$  V/cm (CCTO) e  $0 \leq E \leq 15$  V/cm (BCTO). Com estes campos e uma densidade de corrente máxima de  $J \sim 75$  mA/mm<sup>2</sup> e  $J \sim 55$  mA/mm<sup>2</sup>, respectivamente, foi possível a obtenção de cerâmicas densas em temperaturas (de forno) consideravelmente menores que no processamento convencional. De uma maneira geral, o campo elétrico atuou no sentido de inibir o crescimento do tamanho médio de grãos (TMG), com exceção das cerâmicas de CCTO processadas com  $E \lesssim 15$  V/cm, provavelmente devido à contribuição do aquecimento por efeito Joule. Nas outras cerâmicas a diminuição no TMG com o aumento de  $E$  no regime FAST ocorre provavelmente devido à interação do campo elétrico com as cargas espaciais localizadas nos contornos de grão, enquanto que no regime FLASH é atribuída à sinterização em temperaturas moderadas,  $< 1100$  °C no caso do CCTO por exemplo. No caso do BCTO, verificou-se uma anomalia (ombro) na curva de densidade de corrente em função da temperatura associada à reação entre as fases intermediárias (presentes no pó de partida) para a

formação da fase final (BCTO). Um indicativo de que o campo elétrico pode influenciar também esta reação foi obtido pela observação de um deslocamento do ombro para regiões de menores temperaturas.

Finalmente, comprovamos que *flash sintering* pode ser uma técnica alternativa e energeticamente vantajosa para a produção de eletrocerâmicas de ACTO de alta qualidade.

### 4.3 Síntese e sinterização de materiais em um único experimento (FAST O3S)

A observação de que o campo elétrico tem efeito sobre a cinética de reação para a formação de fases, como foi notado na seção anterior para o BCTO, nos levou a inovar na nossa abordagem sobre síntese e sinterização de materiais. Este estudo foi realizado tanto para o CCTO quanto para o BCTO. Apresentamos com maiores detalhes os resultados a respeito do CCTO; todavia, alguns exemplos sobre o BCTO são apresentados para efeito de extensão.

Assim sendo, os pós precursores de CCTO ainda amorfos (pré-calcinados a 400 °C) foram compactados em forma de osso de cachorro e processados com o auxílio de um campo elétrico. Na Figura 4.46a são apresentadas curvas representativas da densidade de corrente ( $J$ ) em função da temperatura do forno para estas amostras. O comportamento observado é mais complexo que aquele apresentado na Seção 4.2.3.1 para a sinterização assistida por campo elétrico partindo do pó de CCTO com fase única (Figura 4.33).

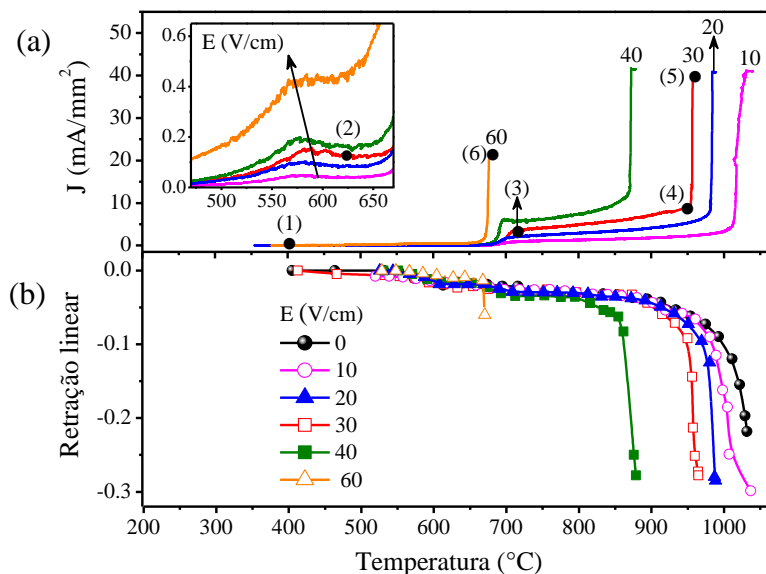


Figura 4.46 - Dependência com a temperatura de: (a) densidade de corrente  $J$ ; e (b) retração linear durante o processamento assistido por campo elétrico do pó precursor de CCTO. A densidade de corrente limite foi  $J = 42,0 \text{ mA/mm}^2$  para  $10 \leq E \leq 40 \text{ V/cm}$  e  $J = 22,0 \text{ mA/mm}^2$  para  $E = 60 \text{ V/cm}$ , com patamar de 1 min. Os pontos (1) a (6) são discutidos no texto em conexão com as Figuras 4.47 e 4.49.

Fonte: Elaborada pela autora.



Para  $0 < E \leq 40$  V/cm,  $J$  apresenta um ombro em torno de 700 °C, semelhante àquele observado para as cerâmicas de BCTO (Figura 4.43), seguido por um abrupto aumento próximo ao fim do tratamento térmico, em que a densidade de corrente máxima programada ( $J = 42$  mA/mm<sup>2</sup>) é atingida. Para  $E = 60$  V/cm o comportamento de  $J$  é qualitativamente similar, exceto pela ausência do ombro. A corrente máxima programada neste caso foi  $J = 22$  mA/mm<sup>2</sup>. O comportamento dos dados em menores temperaturas pode se melhor visualizado no destaque da Figura 4.46a, no qual se nota a presença de mais uma “anomalia”, que se manifesta na forma de um pico. O correspondente comportamento da retração linear é apresentado na Figura 4.46b, que revela uma significativa densificação para  $E \leq 40$  V/cm e praticamente nenhuma retração para  $E = 60$  V/cm. Note que as curvas tanto de  $J$  quanto da retração linear deslocam-se para menores temperaturas com o aumento de  $E$ , indicando melhora progressiva na cinética dos processos envolvidos, incluindo a densificação.

Os valores finais de densidade determinados pelo método de Arquimedes são apresentados na Tabela 4.9. Verifica-se que para as cerâmicas processadas sob campos  $10 \leq E \leq 40$  V/cm altas densidades foram obtidas, entre 92 e 98%. Em contrapartida, a cerâmica processada sem campo elétrico ( $E = 0$  V/cm) apresentou densidade de apenas 77%. Finalmente, para a cerâmica processada a  $E = 60$  V/cm a densidade final foi somente de 46%; neste caso a densificação foi pobre mesmo aumentando a corrente máxima programada para valores maiores, o que também implicou em ruptura dielétrica.

Tabela 4.9 - Campo elétrico ( $E$ ), densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ), temperatura medida com o pirômetro ( $T_{piro}^{O3S}$ ) e temperatura do forno ( $T_{forno}^{O3S}$ ) no momento do *flash* e tamanho médio de grão (TMG).

$E$ (V/cm)	$\rho_{rel}(\pm 1\%)$	$T_{forno}^{O3S}$ (°C)	$T_{piro}^{O3S}$ (°C)	TMG (nm)
0	77	n/a <sup>†</sup>	--	630 ± 180
10	98	1015	1075	880 ± 175
15	96	1005	1085	740 ± 170
20	94	983	1075	740 ± 175
30	92	955	1037	560 ± 200
35	94	908	1020	550 ± 210
40	92	870	1018	530 ± 170

<sup>†</sup> Sinterização convencional realizada a 1030 °C por 1 min.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os pontos (1) a (6), assinalados na Figura 4.46a, indicam momentos em que o experimento foi interrompido e, em seguida, realizaram-se medidas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os respectivos padrões de difração são apresentados na Figura 4.47. O ponto (1) é relativo ao próprio pó de partida, ainda amorfo. Os pontos (2) a (5) são relacionados a amostras processadas sob  $E = 30$  V/cm. No ponto (2) o experimento foi

interrompido em 625 °C (logo após o surgimento do primeiro pico em  $J$ ), em cujo padrão de difração se observam fases intermediárias CuO e TiO<sub>2</sub>, além de traços da fase principal (CCTO). No ponto (3) a fase CCTO é finalmente sintetizada em 713 °C (sem uso de patamar), o que denominamos *fast synthesis*. Como discutido na Seção 4.1, para obtenção de fase única em condições convencionais de síntese (utilizando somente forno elétrico) foi necessário calcinação a 800 °C por 2 h. Nos pontos (4) 950 °C e (5) 955 °C, padrões de difração com fase única são também verificados, como esperado. Finalmente, no ponto (6), que se refere à amostra processada com  $E = 60$  V/cm, também é identificada uma fase cristalina única, mesmo que o material cerâmico resultante não tenha sido denso.

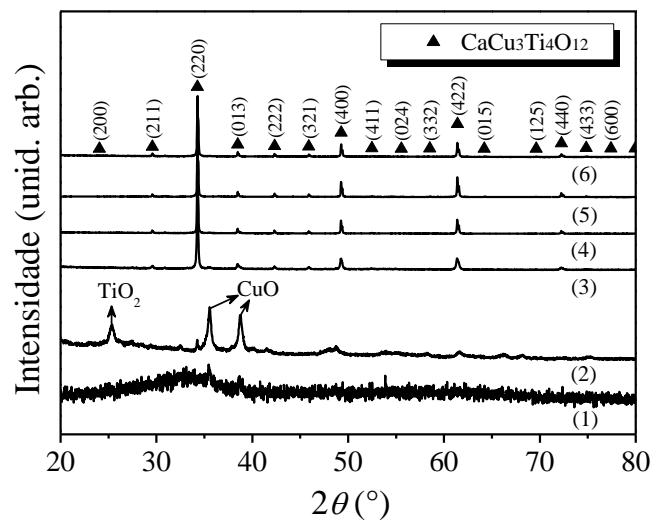


Figura 4.47 - Padrões de difração de raios X correspondentes aos pontos (1) a (6) indicados na Figura 4.46, isto é, (1) pó de partida pré-calcinado a 400 °C; (2)-(5) amostras processadas sob  $E = 30$  V/cm; e (6) sob  $E = 60$  V/cm. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados JCPDS: CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (PDF #01-075-2188), TiO<sub>2</sub> (PDF #01-073-2224) e CuO (PDF #01-089-5898).

Fonte: Elaborada pela autora.

Podemos então concluir a partir dos resultados apresentados nas Figuras 4.46 e 4.47 que, para  $10 \leq E \leq 40$  V/cm, o pó sai de um estado amorfo, passa pela *crystalização* das fases intermediárias, seguida da *síntese da fase final* e então *sinterização*, com alta densificação: denominamos este efeito de síntese e sinterização em um único experimento (FAST O3S, do inglês *fast one-step synthesis and sintering*), que termina com o evento de *flash sintering*. Note que para  $E = 40$  V/cm a sinterização do CCTO é obtida em uma temperatura do forno de 870 °C, em apenas 1 min. Já para  $E = 60$  V/cm conclui-se, também a partir das Figuras 4.46 e 4.47, que o pó passa pela *crystalização* das fases intermediárias e então *síntese quase instantânea* do CCTO, mas sem densificação: este regime denominamos *flash synthesis*, que pode ocorrer em

temperaturas muito baixas (abaixo de 500 °C, para maiores campos), como será apresentado e discutido na próxima seção.

Durante a condução destes experimentos, monitorou-se a temperatura das amostras usando um pirômetro óptico. Os valores desta temperatura resultantes do *flash* ( $T_{piro}^{O3S}$ ) e também do forno no momento do *flash* ( $T_{forno}^{O3S}$ ) estão incluídos na Tabela 4.9, para as cerâmicas processadas sob diferentes campos. Já na Figura 4.48 são dados dois exemplos, para os casos de  $E = 15$  V/cm (Figura 4.48a) e  $E = 30$  V/cm (Figura 4.48b), em que é possível observar a evolução temporal da temperatura medida com o pirômetro ( $T_{piro}$ ), juntamente com a temperatura do forno ( $T_{forno}$ ) para comparação.

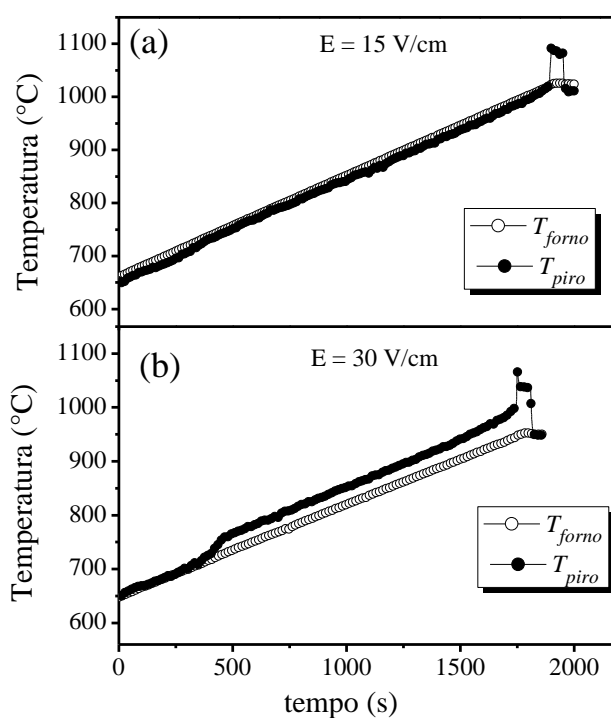


Figura 4.48 - Evolução temporal de ambas as temperaturas do forno ( $T_{forno}$ ) e medida com o pirômetro ( $T_{piro}$ ) durante o processamento do pó precursor de CCTO (amorfo) sob um campo elétrico de (a) 15 V/cm e (b) 30 V/cm.

Fonte: Elaborada pela autora.

Uma divergência entre estas duas temperaturas é observada, especialmente na ocorrência do *flash sintering*, em que nota-se  $T_{piro}^{O3S} > T_{forno}^{O3S}$ . Em outras palavras, o aumento na densidade de corrente, conseqüentemente na densidade de potência dissipada, modula a temperatura real da amostra. Contudo, o argumento da temperatura aparentemente não é suficiente para justificar a densificação tão rápida (em apenas 1 min) destas cerâmicas. Por exemplo, o *flash sintering* ocorre em  $T_{forno}^{O3S} = 955$  °C para a amostra processada em  $E = 30$  V/cm, cuja potência dissipada foi de  $P = 0,13$  W/mm<sup>3</sup>, elevando a temperatura da amostra para  $T_{piro}^{O3S}$

= 1037 °C. A densidade final desta cerâmica foi de 92%. Em contraste, a amostra processada sem campo elétrico ( $E = 0$  V/cm) em 1030 °C apresentou densidade de apenas 77%. Observe que a temperatura atingida pelas duas amostras foi praticamente a mesma, sendo que somente a sinterizada na presença de um campo elétrico apresentou alta densificação. Este resultado sugere então que a temperatura, por si só, não é suficiente para justificar a melhora na sinterização durante o *flash*, reforçando a validade da hipótese de geração de uma avalanche de defeitos, como reportado na literatura.<sup>30-31,86-88,9086,108</sup>

As Figuras 4.49a-c ilustram as micrografias feitas nas amostras relativas aos pontos (3) a (5), respectivamente, indicados na Figura 4.46 para processamento com  $E = 30$  V/cm. São eles: (3) após a síntese (*fast synthesis*); (4) imediatamente antes do *flash*; e (5) após o *flash sintering*. Em geral, a microestrutura e tamanho de partículas revelaram-se homogêneos em cada uma destas etapas. Após a síntese, o tamanho médio de partícula (TMP) é de apenas  $53 \pm 13$  nm (Figura 4.49a). Este tamanho de partícula aumenta por um fator de quase 5x e passa a ser de  $250 \pm 64$  nm no momento antes do *flash* (Figura 4.49b). Finalmente, após o *flash sintering* (Figura 4.49c) a cerâmica densa apresentou tamanho médio de grãos (TMG) de  $560 \pm 200$  nm, apenas o dobro (aproximadamente) do valor do TMP do pó antes do *flash*. Note que praticamente toda densificação ocorre durante o *flash sintering* [do ponto (4) para o (5)]. O TMG estimado para todas as cerâmicas após o FAST O3S é apresentado na Tabela 4.9.

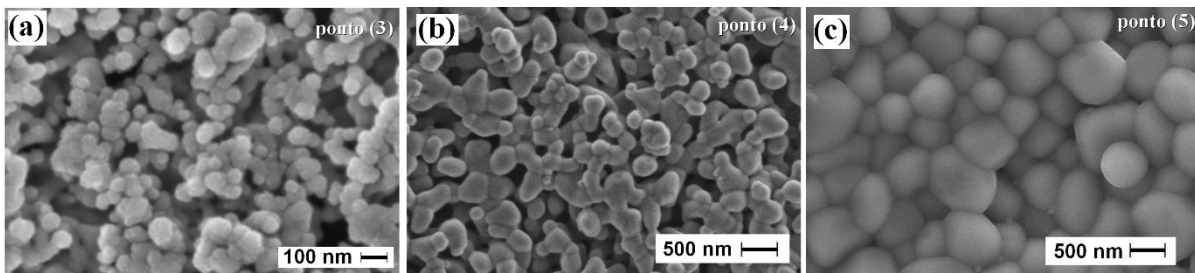


Figura 4.49 - Micrografias das amostras processadas sob  $E = 30$  V/cm (a)-(c) correspondentes, respectivamente, aos pontos (3) a (5) indicados na Figura 4.46.

Fonte: Elaborada pela autora.

Para uma melhor comparação, apresenta-se na Figura 4.50 o TMG obtido para o CCTO produzido a partir das diferentes técnicas aplicadas neste trabalho, isto é, sinterização convencional (Tabela 4.1), sinterização a laser (Tabela 4.5), sinterização assistida por campo elétrico (*flash sintering*) partindo do pó de fase única (Tabela 4.7) e síntese e sinterização em um único experimento com campo elétrico FAST O3S (Tabela 4.9). É possível verificar uma diminuição do TMG com o aumento de  $E$  para o material sinterizado por meio da FAST O3S (círculos fechados). Este comportamento é, em geral, semelhante ao que foi observado para o

*flash sintering* do CCTO partindo do pó de fase única (círculos abertos); contudo, menor tamanho médio de grão foi obtido para as cerâmicas produzidas utilizando FAST O3S, chegando a 530 nm para  $E = 40$  V/cm. Estes valores são menores também que os das cerâmicas produzidas por meio da sinterização convencional (para todos os valores de  $T_s$ ) e da sinterização a laser (para maiores valores de  $P_{max}$ ).

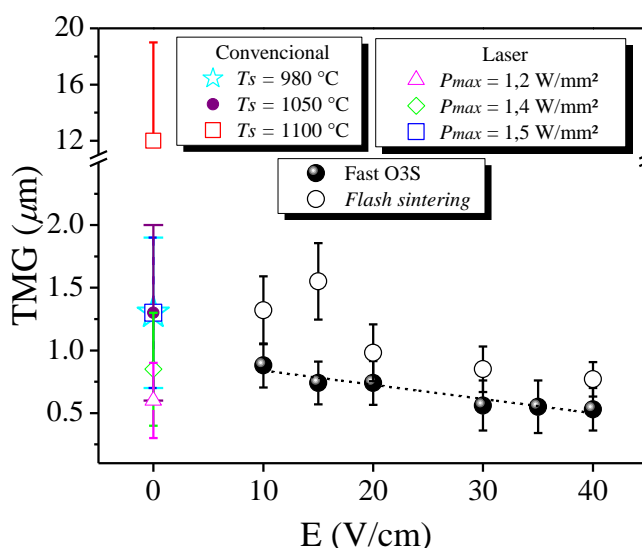


Figura 4.50 - Dependência do tamanho médio de grãos (TMG) com o campo elétrico utilizado durante a sinterização do CCTO, tanto partindo do pó de fase única (*flash sintering*) quanto do pó precursor amorfo (FAST O3S). Para  $E = 0$  V/cm, são indicados os valores de TMG obtidos para o material sinterizado convencionalmente a diferentes temperaturas ( $T_s$ ) e a laser com diferentes densidades de potência ( $P_{max}$ ). As barras indicam a distribuição de tamanhos e as linhas tracejadas são apenas guia para os olhos.

Fonte: Elaborada pela autora.

Deste modo, os resultados apresentados até aqui demonstram que o campo elétrico pode ser utilizado para efetivamente acelerar a síntese e sinterização de materiais, produzindo cerâmicas com tamanhos de grãos menores, em relação à sinterização convencional, em um único experimento, sem a necessidade de calcinação prévia. Consequentemente, os tempos e temperaturas de processamento são significativamente reduzidos.

Além disso, chamamos a atenção para uma direta e importante observação derivada dos nossos resultados, que é a possibilidade de detecção de reações físico-químicas, como cristalização e formação de fase, por meio do processamento térmico de materiais com auxílio de campo elétrico (Figuras 4.46 e 4.47, referentes ao CCTO). Esta observação é ainda mais reforçada por meio de experimentos conduzidos no BCTO, partindo de pós calcinados em diferentes temperaturas (por 2 h) como apresentado na Figura 4.51. Estes pós possuem diferentes características, como pode ser observado nos padrões de DRX apresentados na

Figura 4.51a: predominantemente amorfo (400 °C); cristalino com várias fases (750 °C); e com fase cristalina única (900 °C). Na Figura 4.51b são apresentadas as características da densidade de corrente  $J$  em função da temperatura para amostras preparadas com os diferentes pós, apresentados na Figura 4.51a, e processadas com  $E = 7,5$  V/cm. Os resultados podem ser resumidos da seguinte forma: para o pó ainda amorfo (curva preta) ambas as “anomalias” associadas com a cristalização das fases intermediárias (destaque da Figura 4.51b) e com a reação química para a síntese da fase final são detectadas; já para o pó com fases intermediárias (curva azul), somente a reação para a síntese do BCTO foi observada; finalmente, tratando-se do pó de fase única (curva vermelha), nenhuma destas duas anomalias foram verificadas, como esperado. No estágio final do tratamento térmico, todas as amostras apresentaram um aumento acentuado (quase instantâneo) na densidade de corrente, relacionado ao *flash sintering*.

Demonstra-se assim que a utilização de campos elétricos para detecção de reações físico-químicas durante o processamento de materiais pode ser uma técnica alternativa às análises-padrão ATD e TG, por exemplo.

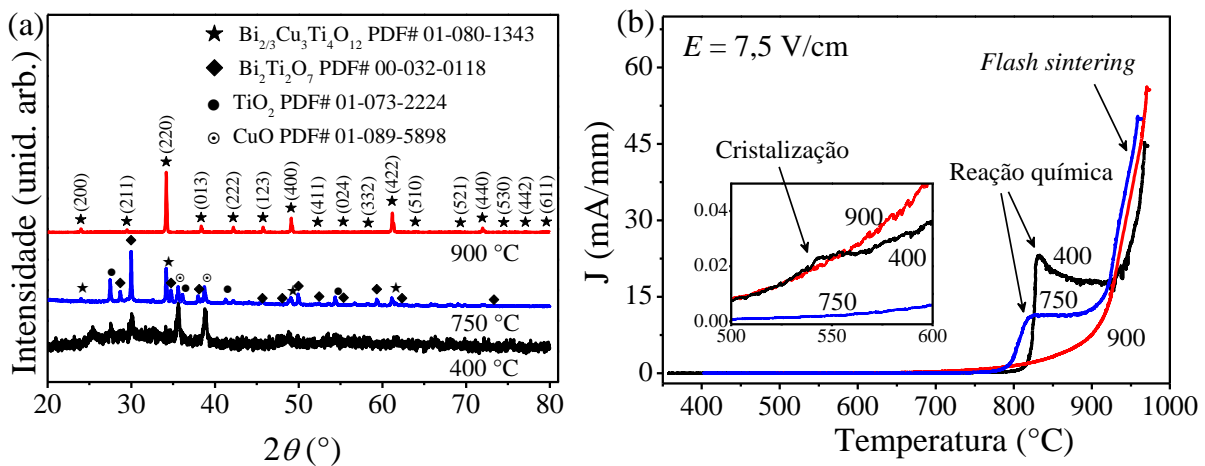


Figura 4.51 - (a) Difratogramas dos pós precursores de BCTO após calcinação em diferentes temperaturas por 2 h: 400; 750; e 900 °C. (b) Dependência da densidade de corrente  $J$  com a temperatura durante o processamento assistido por campo elétrico com  $E = 7,5$  V/cm.

Fonte: Elaborada pela autora.

As propriedades dielétricas das cerâmicas de CCTO já foram exploradas para cerâmicas sinterizadas convencionalmente e a laser, respectivamente, nas Seções 4.2.1.3 e 4.2.2.3, nas quais os mecanismos para a manifestação de constante dielétrica gigante (CDG) à temperatura ambiente nos materiais ACTO foram discutidos. Deste modo, uma vez que os mesmos mecanismos devem estar presentes, não será apresentada uma análise aprofundada das propriedades dielétricas das cerâmicas processadas em uma única etapa (FAST O3S). Contudo, para se ter uma ideia, a constante dielétrica  $\epsilon'$  medida à temperatura ambiente, para o material

processado sob diferentes campos, é apresentada no APÊNDICE C. Nele pode-se verificar que todas as cerâmicas apresentaram um comportamento similar, em que uma CDG ( $\varepsilon' > 10^3$ ), quase independente da frequência (no intervalo medido), foi observada e, portanto, grãos semicondutores devem ter sido formados durante o processamento FAST O3S.

#### 4.4 Síntese ultrarrápida assistida por campo elétrico (*flash synthesis*)

Como apresentado na seção anterior, quando o pó precursor de CCTO amorfo foi processado sob um campo elétrico  $E = 60$  V/cm quase nenhuma densificação foi verificada e após o *flash* a síntese havia se completado, o que denominamos *flash synthesis*. Nesta seção trataremos deste fenômeno.

Na Figura 4.52 é apresentada a densidade de corrente ( $J$ ) através da amostra em função da temperatura para os diferentes valores de  $E$  utilizados ( $60 \leq E \leq 240$  V/cm). Novamente, um abrupto aumento na corrente ao fim do tratamento térmico é observado (*flash*). Em todos estes casos, semelhante ao que foi verificado para  $E = 60$  V/cm (Figura 4.46), praticamente nenhuma densificação ocorreu. A corrente máxima programada foi de  $J \sim 22,0$  mA/mm<sup>2</sup>. No gráfico em destaque na Figura 4.52 é possível visualizar um pico em  $J$  que, como evidenciamos na seção anterior (Figuras 4.46 e 4.47), está relacionado à cristalização das fases intermediárias. Este pico se desloca para menores temperaturas com o aumento de  $E$ , indicando uma melhora progressiva na cinética de cristalização.

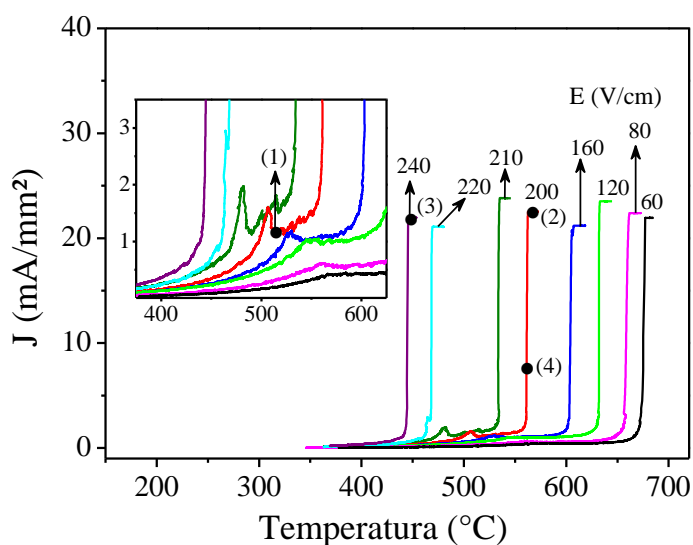


Figura 4.52 - Dependência da densidade de corrente ( $J$ ) com a temperatura durante o processamento assistido por campo elétrico ( $E$ ) do pó precursor de CCTO. A densidade de corrente limite foi  $J = 22,0$  mA/mm<sup>2</sup>, com patamar de 1 min. Os pontos (1) a (4) são discutidos no texto em conexão com a Figura 4.53. O gráfico em destaque é uma magnificação dos dados em menores temperaturas.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os experimentos foram encerrados nos pontos (1) a (4) (indicados na Figura 4.52) e, em seguida, realizou-se medidas de DRX e MEV. Os padrões de difração são apresentados na Figura 4.53, na qual é possível verificar que o padrão referente ao ponto (1) indica presença das fases intermediárias CuO e TiO<sub>2</sub>, além de traços da fase principal (CCTO). Neste ponto o experimento foi encerrado em 515 °C, logo após o surgimento do primeiro pico em  $J$ , confirmando que este pico está associado à cristalização das fases intermediárias (lembre-se que o pó inicialmente é amorfo). Já nos padrões relacionados aos pontos (2) a (4), pode-se notar que fase cristalina única, referente ao CCTO, foi sintetizada. Em outras palavras, sob ação do campo elétrico, o pó transita do seu estado inicialmente amorfo, pela cristalização das fases intermediárias seguida de *flash synthesis* do CCTO. Esta é a técnica ultrarrápida de síntese assistida por campo elétrico que introduzimos aqui. Com esta técnica foi possível a síntese do CCTO em uma temperatura (do forno) de 440 °C em apenas 1 min (para  $E = 240$  V/cm), ou seja, muito abaixo da temperatura de ~800 °C requerida na síntese convencional apresentada na Seção 4.1. Além disso, a partir dos pontos (2) e (4) nas Figuras 4.52 e 4.53, percebe-se que a síntese do CCTO ocorreu mesmo quando se reduziu drasticamente a densidade de corrente máxima de  $J = 22,0$  mA/mm<sup>2</sup> para  $J = 7,5$  mA/mm<sup>2</sup>. Este último valor de  $J$  representa uma pequena densidade de potência ( $P_v = J E$ ), com  $P_v = 0,180$  W/mm<sup>3</sup> para  $E = 240$  V/cm e  $P_v = 0,045$  W/mm<sup>3</sup> para  $E = 60$  V/cm, sugerindo que a temperatura não seja a única responsável pela melhora nas taxas de síntese.

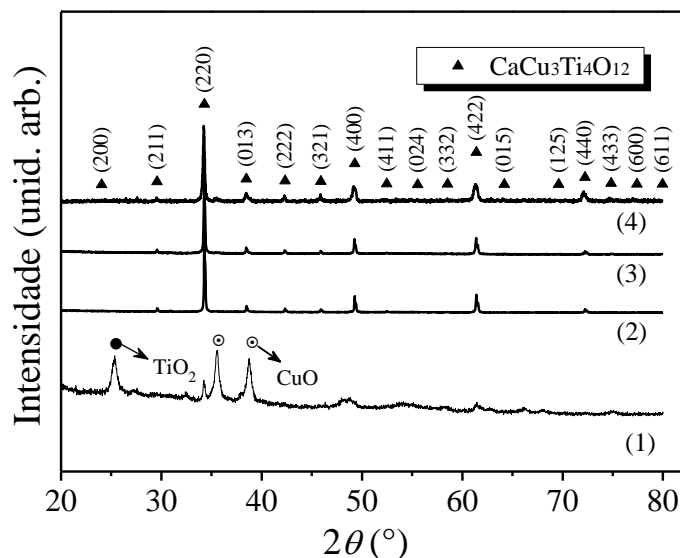


Figura 4.53 - Padrões de difração de raios X correspondentes aos pontos (1) a (4) indicados na Figura 4.52. As amostras (1), (2) e (4) foram processadas sob  $E = 200$  V/cm e a (3) sob  $E = 240$  V/cm. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados JCPDS: CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (PDF #01-075-2188), TiO<sub>2</sub> (PDF #01-073-2224) e CuO (PDF #01-089-5898).

Fonte: Elaborada pela autora.



A Figura 4.54 apresenta o comportamento da temperatura de cristalização das fases intermediárias ( $T_{cris}$ ) e também da temperatura em que ocorreu o *flash synthesis* ( $T_{flash}$ ) em função de  $E$ . Por simplicidade,  $T_{cris}$  foi considerada como a temperatura do pico na corrente (gráfico em destaque na Figura 4.52). Além disso, para comparação, os valores de temperatura do pico de cristalização  $T_{cris(ATD)}$  (quadrado fechado) e formação da fase final  $T_{sint(ATD)}$  (quadrado aberto) extraídos da curva de análise térmica diferencial (Figura 4.1a) foram inseridos para  $E = 0$  V/cm. Note que ambas  $T_{cris}$  e  $T_{flash}$  diminuem sistematicamente com o aumento de  $E$ , assumindo um valor idêntico para  $E \geq 220$  V/cm que é promovido por uma queda acentuada no valor de  $T_{flash}$ . Este gráfico resume muito bem o cenário em que, sob efeitos do campo elétrico, a cinética de cristalização das fases intermediárias é acelerada bem como a da reação envolvida na formação da fase final.

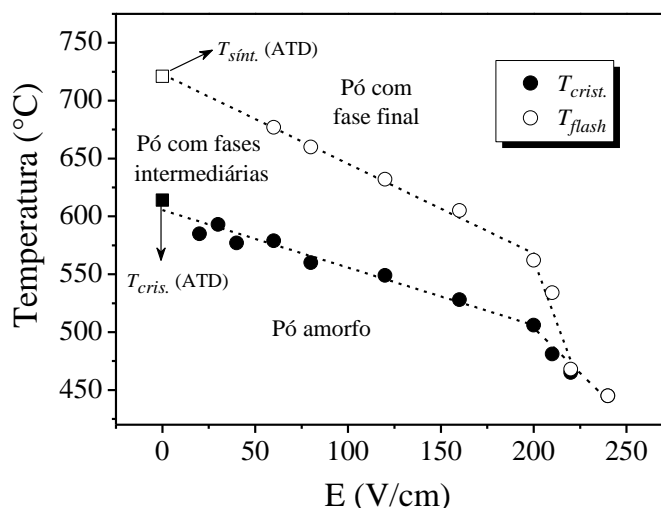


Figura 4.54 - Evolução das temperaturas de cristalização ( $T_{cris}$ ) e de *flash synthesis* ( $T_{flash}$ ) com o campo elétrico aplicado ( $E$ ). As linhas tracejadas são apenas guia para os olhos, delimitando a região em que o pó é amorfo, possui fases intermediárias ou fase cristalina única (final). Para  $E = 0$  V/cm (quadrados), as temperaturas foram extraídas dos picos na análise térmica diferencial (ATD) apresentada na Figura 4.1a.

Fonte: Elaborada pela autora.

Para a cristalização, em princípio, este comportamento é esperado devido a uma redução da energia livre de Gibbs por causa da formação de núcleos com raio de tamanho crítico, cuja energia livre de formação  $\Delta G_C$  satisfaz à expressão:

$$\Delta G_C = \frac{(16/3) \pi \gamma_s^3}{\{|\Delta G_v| + (1/2) \varepsilon_0 (\varepsilon'_f - \varepsilon'_i) E^2\}^2}, \quad (4.7)$$

que é válida na presença de um campo elétrico  $E$ . Nesta expressão  $\Delta G_v$  refere-se à energia de deformação por unidade de volume,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\gamma_s$  a energia superficial por unidade de área,  $\varepsilon'_f$  a constante dielétrica do novo meio (com os núcleos) e  $\varepsilon'_i$  a do meio

original. Se  $\varepsilon'_f > \varepsilon'_i$ ,  $\Delta G_C$  é reduzida e, deste modo, a formação de núcleos é favorecida pela aplicação do campo elétrico. Por outro lado, se  $\varepsilon'_f < \varepsilon'_i$ , esta formação de núcleos é inibida.<sup>109-</sup>

<sup>110</sup> Os valores de  $\varepsilon'$  medidos à temperatura ambiente e 100 kHz nos pós compactados (com a mesma fração volumétrica de poros) foram de 85, para o pó de partida ainda amorfo e 110, para o pó com as fases intermediárias; de modo que  $\varepsilon'_f > \varepsilon'_i$  e, conseqüentemente, o fenômeno de nucleação é favorecido pela aplicação do campo elétrico. Este raciocínio aplica-se também à síntese da fase final por meio da reação das fases intermediárias, pois a formação do produto final (CCTO) também envolve nucleação e crescimento de cristalitos e, portanto, obedece a mesma expressão termodinâmica para  $\Delta G_C$ . A permissividade medida (nas mesmas condições) após a síntese foi de 143, ou seja, neste caso também vale  $\varepsilon'_f > \varepsilon'_i$ .

Resumindo, a partir do aumento de  $E$  espera-se uma redução progressiva em  $\Delta G_C$ , (quando  $\varepsilon'_f > \varepsilon'_i$ ) e, conseqüentemente, uma melhora na cinética dos processos de cristalização e síntese. Além disso, pelo fato de a síntese ocorrer em um evento *flash* (Figuras 4.52 e 4.53) provavelmente envolve, em paralelo, alguma contribuição de efeito Joule e/ou da criação de defeitos (em forma de avalanche) promovida pela ação do campo elétrico, como é proposto para o *flash sintering*.<sup>30-31,86-88,90</sup> O mesmo princípio de nucleação descrito pela Equação (4.7) pode ser aplicado à criação destes defeitos, sendo que a maior permissividade do meio novo é assumida ser originada pelo alinhamento de dipolos formados pelos pares de *Frenkel*, isto é, uma vacância e um correspondente íon intersticial.<sup>110</sup>

Vale comentar que a principal diferença entre *flash synthesis* e *flash sintering* é que a primeira não leva à densificação, mesmo quando realizamos testes com uma maior densidade de corrente fluindo nas amostras ( $J > 22,0$  mA/mm<sup>2</sup>). Como a síntese envolve uma reação química entre as fases intermediárias para formar a fase final, ela deve ser pensada como um processo de nucleação da nova fase na superfície de contato entre as fases intermediárias. O transporte de massa deve ocorrer então, principalmente, a partir da superfície para os núcleos em formação ou em crescimento. É sabido que tal mecanismo de transporte de massa, em que a superfície é a fonte dos átomos que difundem, não implica em densificação, mas sim no crescimento dos pescoços e, conseqüentemente, das partículas.<sup>61</sup> Em contrapartida, o mecanismo de transporte de massa responsável pela densificação deve envolver o volume como fonte das partículas que migram em direção aos pescoços. De acordo com Raj et al.,<sup>26,30-31,86-88,90</sup> este raciocínio está de acordo com a hipótese da geração de uma avalanche de defeitos induzidos pelo campo elétrico durante o *flash*, como explicado a seguir. Segundo estes autores, os defeitos criados perdem suas cargas (tornam-se eletricamente neutros) e são livres para se

mover dentro da rede. Sob efeitos de curvatura, as vacâncias se moveriam em direção aos contornos de grãos, enquanto que os átomos intersticiais migrariam para os poros, sendo equivalente ao transporte de massa dos contornos de grãos para estes poros, o que provocaria a densificação.

Em relação a microestrutura das amostras após o *flash synthesis*, são apresentadas nas Figuras 4.55a e b micrografias ilustrativas para amostras processadas com  $E = 200$  V/cm e correntes máximas de  $J = 22,0$  mA/mm<sup>2</sup> e  $J = 7,5$  mA/mm, respectivamente, correspondendo aos pontos (2) e (4) indicados nas Figuras 4.52 e 4.53. Nota-se uma diminuição significativa no tamanho médio de partículas (TMP) com a redução da corrente máxima, provavelmente pela diminuição da contribuição do efeito Joule para a temperatura real da amostra.

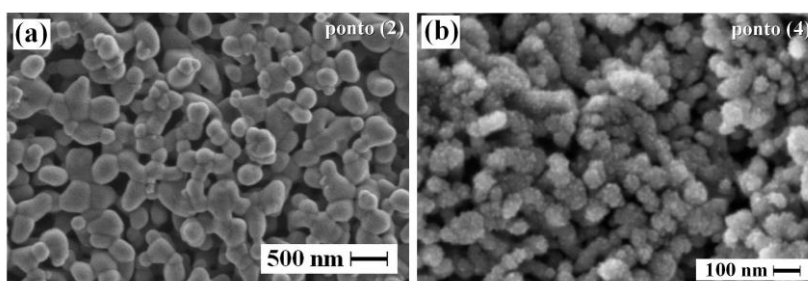


Figura 4.55 - Micrografias dos pós de CCTO produzidos por meio de *flash synthesis* com  $E = 200$  V/cm e densidades de corrente máxima de (a)  $J = 22,0$  mA/mm<sup>2</sup> e (b)  $J = 7,5$  mA/mm, correspondendo respectivamente aos pontos (2) e (4) indicados nas Figura 4.52 e 4.53.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores de tamanho médio de partículas (TMP) estimados para todas as amostras sintetizadas com auxílio de campo elétrico (*flash synthesis*) são apresentados na Figuras 4.56 e comparados com o valor de TMP obtido na síntese sem campo (círculo fechado). Os círculos abertos neste gráfico correspondem à síntese com uma corrente máxima de  $J = 22,0$  mA/mm<sup>2</sup>. Fica claro que a aplicação de um campo elétrico durante o tratamento térmico do pó precursor inibe sensivelmente o crescimento das partículas do pó sintetizado. Conseqüentemente, com o aumento de  $E$  o TMP diminui, tendendo a valores cada vez mais próximos da escala nanométrica (região hachurada na Figura 4.56). Mais que isso, a diminuição da corrente máxima fluindo através da amostra para valores  $J \leq 12,0$  mA/mm<sup>2</sup> para  $E = 200$  (Figura 4.55b) e 240 V/cm, por exemplo, permitiu a obtenção de nano-pós. Estes são os dados ilustrados dentro da região hachurada na Figura 4.56. Para uma melhor visualização da influência de  $J$ , estes dados foram plotados em um gráfico de TMP vs  $J$ , que é apresentado em destaque na Figura 4.56.

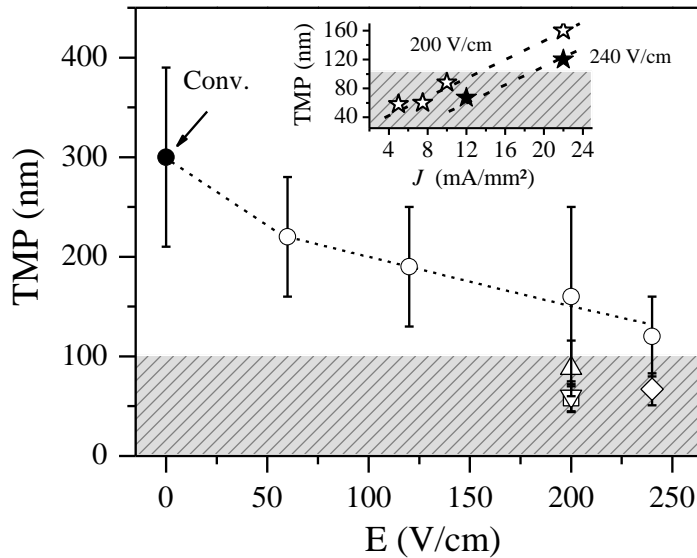


Figura 4.56 - Tamanho médio de partícula (TMP) como função do campo elétrico aplicado durante a síntese do CCTO. Os círculos abertos referem-se a experimentos conduzidos com uma densidade de corrente máxima programada de  $J = 22.0 \text{ mA/mm}^2$ . Os outros dados correspondem à síntese sob um campo de:  $E = 200 \text{ V/cm}$  com corrente máxima de  $J = 10,0 \text{ mA/mm}^2$  (triângulo para cima aberto),  $J = 7,5 \text{ mA/mm}^2$  (triângulo para baixo aberto) e  $J = 5,0 \text{ mA/mm}^2$  (quadrado aberto); e  $E = 240 \text{ V/cm}$  com corrente limite de  $J = 12 \text{ mA/mm}^2$  (losango aberto). O gráfico em destaque refere-se ao efeito da corrente máxima programada no TMP para a síntese com  $E = 200 \text{ V/cm}$  (estrelas abertas) e  $E = 240 \text{ V/cm}$  (estrelas fechadas). As linhas tracejadas são apenas guia para os olhos.

Fonte: Elaborada pela autora.

Todos estes resultados mostram que aplicar um campo elétrico durante o processamento de materiais é uma nova e interessante estratégia para a produção de nano-pós em tempos e temperaturas de forno significativamente menores que o processamento sem campo. Embora o mecanismo responsável pela origem e desenvolvimento do *flash synthesis* precise ser melhor investigado, os dados apresentados aqui indicam que pela redução de  $J$  é possível obter um menor valor de TMP, provavelmente pela diminuição da contribuição do efeito Joule para a temperatura real da amostra.

#### 4.5 Conclusões sobre o processamento assistido por campo elétrico

Comprovamos que o processamento de materiais pode ser extraordinariamente acelerado pela aplicação de um campo elétrico. Partindo de um pó precursor amorfo é possível a observação de dois cenários, dependendo da magnitude do campo elétrico. O primeiro deles é que este pó saia de seu estado amorfo, passando pela cristalização de fases intermediárias, seguida de síntese ultrarrápida em maiores campos (*flash synthesis*),  $60 \leq E \leq 240 \text{ V/cm}$  para o CCTO. Neste caso, a rápida síntese provavelmente é devida à redução na energia livre de Gibbs pela formação de núcleos com raio crítico, uma vez que a permissividade do novo meio é maior

que a do meio original. O segundo cenário é a transição do estado amorfo, passando pela síntese acompanhada de sinterização em um único experimento em menores campos (FAST O3S),  $10 \leq E \leq 40$  V/cm para o CCTO. Neste caso, a principal hipótese é que exista uma contribuição da geração de uma avalanche de defeitos decorrente do *flash sintering*, que é responsável pelo aumento na difusão de massa. Em ambos os casos, há certamente contribuição do aumento da temperatura da amostra em decorrência do efeito Joule. Estes eventos desenvolvem-se em temperaturas (de forno) e tempos altamente reduzidos, cujas consequências são a diminuição do custo durante o processamento e o controle do tamanho de partículas (dos pós sintetizados) ou de grãos (para as cerâmicas sinterizadas).

Além disso, a utilização de campos elétricos para detecção de reações físico-químicas durante o processamento de materiais pode ser uma técnica alternativa às análises-padrão ATD e TG, por exemplo. Consideramos então que a abordagem simples apresentada neste trabalho abre um novo paradigma no processamento de materiais, uma vez que a aplicação do campo elétrico acelera tanto as taxas de síntese quanto de sinterização, criando espaço para estudos mais detalhados dos efeitos envolvidos.



## 5 CONCLUSÕES

Os compostos  $ACu_3Ti_4O_{12}$  (ACTO, com  $A = Ca, Bi_{2/3}$ ) foram preparados e estudados neste trabalho com o objetivo de melhor compreender o mecanismo por trás da manifestação do fenômeno de constante dielétrica gigante (CDG) em materiais desta família. Para tal, foi realizado um estudo sistemático das características (micro)estruturais e da resposta (di)elétrica (em nível microestrutural). De uma maneira geral, pode-se considerar que os objetivos propostos foram atingidos, sendo as principais conclusões resumidas a seguir:

✓ Pós de  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  (CCTO) e  $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$  (BCTO) foram sintetizados com sucesso por meio de uma rota baseada no método dos precursores poliméricos, sendo que a evolução do pó precursor, inicialmente amorfo, até a fase cristalina final deu-se por meio de cristalização de fases intermediárias. Após calcinação a 800 °C e 900 °C por 2 h os pós de CCTO e BCTO, respectivamente, apresentaram fase cristalina única. Estas temperaturas e tempo são menores que os comumente reportados na literatura para a síntese destes materiais por meio de reação no estado sólido.

✓ A partir dos pós de CCTO e BCTO calcinados a 800 °C por 2 h foi possível produzir cerâmicas densas ( $\geq 90\%$ ) aplicando-se três técnicas de sinterização distintas: convencional (em forno elétrico); a laser (utilizando um laser de  $CO_2$ ); e assistida por campo elétrico (com um campo elétrico *dc* aplicado durante o tratamento térmico). As duas últimas técnicas citadas foram aplicadas pela primeira vez para a produção de corpos cerâmicos tanto de CCTO quanto de BCTO, cujo tempo total de processamento foi significativamente reduzido ( $< 5$  min no caso da sinterização a laser) em relação ao método convencional e também aos valores comumente reportados na literatura. Uma das consequências é que cerâmicas com tamanho médio de grãos (TMG) reduzidos foram obtidas.

✓ Do ponto de vista microestrutural, durante o aquecimento destes compostos (em maiores temperaturas) há migração de Cu para regiões intergranulares das cerâmicas e também uma reação de redução do  $Cu^{2+}$  em  $Cu^+$ . Durante o resfriamento este  $Cu^+$  reoxida, dando origem a uma semicondutividade nos grãos (deficientes em Cu). Uma das consequências desta migração de Cu foi a segregação de uma fase intergranular do tipo  $Cu_\chi O$ , com  $\chi \rightarrow 1$  quando as cerâmicas foram sinterizadas convencionalmente em elevadas temperaturas ( $\geq 1050$  °C, no caso do CCTO); já no processamento a laser do CCTO verificou-se  $\chi \rightarrow 2$ , indicando que durante o resfriamento, com taxas extremamente elevadas (1900 °C/min), não há tempo suficiente para a reoxidação total do  $Cu^+$ , tornando estável a fase intergranular  $Cu_2O$  à temperatura ambiente.

✓ As propriedades (di)elétricas dos materiais da família ACTO são fortemente afetadas pelas condições de processamento. Isto porque, quando sinterizadas de tal modo que os grãos possuam um caráter resistivo, uma baixa constante dielétrica à temperatura ambiente ( $\epsilon' \sim 10^2$ ) é observada, relacionada à resposta do volume (grãos) das cerâmicas. Este foi o caso do CCTO sinterizado convencionalmente a 980 °C e do BCTO sinterizado a laser a uma potência de 1,1 W/mm<sup>2</sup>. Por outro lado, quando as cerâmicas apresentam grãos semicondutores, as seguintes situações podem ser verificadas: *i*) a fase semicondutora surge no interior (núcleo) dos grãos, porém a fase resistiva dos grãos permanece ao redor deste núcleo, formando uma casca, seguida do contorno de grão propriamente dito, em outras palavras, uma microestrutura elétrica do tipo núcleo-casca para os grãos é desenvolvida; *ii*) em maiores temperaturas a fase semicondutora cresce em detrimento da fase resistiva, formando uma microestrutura elétrica na qual grãos semicondutores são separados por contornos de grãos resistivos (denominada IBLC, do inglês *internal barrier layer capacitor*), este é o comportamento geralmente reportado na literatura para cerâmicas destes materiais. Em ambos os cenários (em que as cerâmicas apresentaram grãos semicondutores) efeitos de *polarização interfacial* se manifestaram à temperatura ambiente, como consequência verifica-se uma constante dielétrica gigante (CDG) nesta temperatura.

✓ Ao aplicar um campo elétrico durante o tratamento térmico partindo de um pó ainda amorfo observou-se os seguintes cenários: *i*) o pó saiu de seu estado amorfo, passou pela cristalização de fases intermediárias, seguida de síntese ultrarrápida (*flash synthesis*) em maiores campos,  $60 \leq E \leq 240$  V/cm para o CCTO; *ii*) o pó transitou do estado amorfo à síntese (passando pela cristalização das fases intermediárias), acompanhada de sinterização ultrarrápida em um único experimento (FAST O3S) em menores campos,  $10 \leq E \leq 40$  V/cm para o CCTO. Comprovamos assim que aplicar um campo elétrico durante o tratamento térmico destes materiais acelera sensivelmente tanto as taxas de síntese quanto de sinterização, cujas consequências são a diminuição do custo durante o processamento e o controle do tamanho de partículas (dos pós sintetizados) ou de grãos (para as cerâmicas sinterizadas). Além disso, a utilização de campos elétricos pode ser aplicada na detecção de reações físico-químicas durante o processamento cerâmico.



## REFERÊNCIAS

- 1 IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. **Advanced Materials**, v. 2, n. 3, p. 132-138, 1990.
- 2 CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: an introduction**. 8th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010.
- 3 MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics**. 2nd ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2003.
- 4 KROHNS, S. et al. The route to resource-efficient novel materials. **Nature Materials**, v. 10, n. 12, p. 899-901, 2011.
- 5 SUBRAMANIAN, M. A. et al. High dielectric constant in  $ACu_3Ti_4O_{12}$  and  $ACu_3Ti_3FeO_{12}$  phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, n. 2, p. 323-325, 2000. doi:10.1006/jssc.2000.8703
- 6 CHUNG, S.-Y.; KIM I.-D.; KANG, S.-J. L. Strong nonlinear current–voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. **Nature Materials**, v. 3, p. 774-778, 2004. doi:10.1038/nmat1238.
- 7 RAMIREZ, A. P. et al. Giant dielectric constant response in a copper-titanate. **Solid State Communications**, v. 115, n. 5, p. 217-220, 2000.
- 8 HOMES, C. C. et al. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. **Science**, v. 293, p. 673-676, 2001. doi:10.1126/science.1061655.
- 9 HE, L. et al. First-principles study of the structure and lattice dielectric response of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ . **Physical Review B**, v. 65, p. 214112, 2002. doi:10.1103/PhysRevB.65.214112.
- 10 HE, L. et al. Lattice dielectric response of  $CdCu_3Ti_4O_{12}$  and  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  from first principles. **Physical Review B**, v. 67, p. 012103, 2003. doi:10.1103/PhysRevB.67.012103.
- 11 YANG, J.; SHEN, M.; FANG, L. The electrode/sample contact effects on the dielectric properties of the  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  ceramic. **Materials Letters**, v. 59, p. 3990-3993, 2005. doi:10.1016/j.matlet.2005.07.049.
- 12 SINCLAIR, D. C. et al.  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ : one-step internal barrier layer capacitor. **Applied Physics Letters**, v.80, p. 2153-2155, 2002. doi: 10.1063/1.1463211.
- 13 SCHMIDT, R. et al. Effects of sintering temperature on the internal barrier layer capacitor (IBLC) structure in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  (CCTO) ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 12, p. 3313-3323, 2012.
- 14 SILVA, R. S. **Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  ( $0 \leq X \leq 0,30$ ) sinterizadas a laser**. 2006. 170 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

- 15 MACEDO, Z. S. et al. Radiation detectors based on laser sintered  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ceramics, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 218, p. 153-157, 2004. doi:10.1016/j.nimb.2003.12.054.
- 16 MACEDO, Z. S.; HERNANDES, A. C. Laser sintering of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ferroelectric ceramics, **Materials Letters**, v. 55, n. 4, p. 217-220, 2002.
- 17 SILVA, R. S.; HERNANDES A. C. Laser sintering of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics obtained from nanometric powders. **Materials Science Forum**, v. 514-516, p. 1216-1220, 2006. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.514-516.1216.
- 18 OLIVEIRA, T. C. et al. Laser sintering and radioluminescence emission of pure and doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramics. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 16209-16212, 2014.
- 19 JI, L.; JIANG, Y.; Dielectric and microstructure modification of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ceramics by laser sintering. **Materials Letters**, v. 60, n. 1, p. 86-89, 2006.
- 20 SILVA, M. S. et al. Conductive atomic force microscopy characterization of PTCR- $\text{BaTiO}_3$  laser-sintered ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 6, p. 1385-1389, 2016.
- 21 SANTOS, J. C. A. et al. Radioluminescence emission of YAG:RE laser-sintered ceramics, **Materials Letters**, v. 160, p. 456-458, 2015. doi:10.1016/j.matlet.2015.08.017.
- 22 SAMPAIO, D. V. **Estudo do sistema  $\text{Sr}_{1-a}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_a\text{Dy}_b$  sinterizado a laser e a vácuo.** 2016. 110 p. Tese (Doutorado em Física) - Núcleo de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2016.
- 23 SANTOS, J. C. A. **Produção e caracterização estrutural e óptica de cerâmicas de YAG sinterizadas a laser e dopadas com Ce, Tb e Eu.** 2016. 106 p. Tese (Doutorado em Física) - Núcleo de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2016.
- 24 SAMPAIO, D. V. et al. Translucent and persistent luminescent  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$  ceramics. **Ceramics International**, v. 42, n. 3, p. 4306-4312, 2016.
- 25 ANTONELLI, E. **Deposição de nanopartículas de  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})\text{O}_3$  pela técnica de eletroforese para fabricação de filmes espessos ferroelétricos.** 2008. 177 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- 26 COLOGNA, M.; RASHKOVA, B.; RAJ, R. Flash sintering of nanograin zirconia in  $< 5$  s at  $850^\circ\text{C}$ . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 11, p. 3556-3559, 2010.
- 27 M'PEKO, J.-C.; FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Impedance spectroscopy and dielectric properties of flash versus conventionally sintered yttria-doped zirconia electroceramics viewed at the microstructural level, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 12, p. 3760-3767, 2013.

- 28 M'PEKO, J.-C.; FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Field-assisted sintering of undoped BaTiO<sub>3</sub>: Microstructure evolution and dielectric permittivity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 3655-3660, 2014.
- 29 PRETTE, A. L. G. et al. Flash-sintering of Co<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> spinel for solid oxide fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 4, p. 2061-2065, 2011.
- 30 COLOGNA, M.; FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 15, p. 2827-2837, 2011.
- 31 JHA S. K.; RAJ, R. The effect of electric field on sintering and electrical conductivity of titania. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 2, p. 527-534, 2014.
- 32 KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids**: with emphasis on physical concepts of electronic processes. California: Elsevier, 2004.
- 33 FROHLICH, H. **Theory of dielectrics**: dielectric constant and dielectric loss. Oxford: Clarendon Press, 1949.
- 34 BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy**: theory, experiment and applications. 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- 35 MOLITON, A. **Applied electromagnetism and materials**. New York: Springer, 2007.
- 36 DELGADO, A. et al. An elementary picture of dielectric spectroscopy in solids: physical basis, **Journal of Chemical Education**, v. 80, n. 9, p. 1062-1073, 2003.
- 37 JONSCHER A. K. The universal dielectric response. **Nature**, v. 267, p. 673-679, 1997. doi:10.1038/267673a0.
- 38 JONSCHER, A. K. Dielectric relaxation in solids. **Journal of Physics D: applied physics**, v. 32, n. 14, p. R57-R70, 1999.
- 39 HWANG, J.-H.; MCLACHLAN, D. S.; MASON, T. O. Brick Layer model analysis of nanoscale-to-microscale cerium dioxide. **Journal of Electroceramics**. v.3, n. 1, p. 7-16, 1999.
- 40 NUNES, M. et al. How grain boundaries modify the high-temperature dielectric response of ferroelectric electroceramics like BaTiO<sub>3</sub>? **Materials Research Bulletin**, v.46, n.1, p.136-139, 2011.
- 41 BOCHU, B. et al. Synthèse et caractérisation d'une série de titanates pérovskites isotypes de [CaCu<sub>3</sub>](Mn<sub>4</sub>)O<sub>12</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 291-298, 1979.
- 42 MOUSSA, S. M.; KENNEDY, B. J. Structural studies of the distorted perovskite Ca<sub>0.25</sub>Cu<sub>0.75</sub>TiO<sub>3</sub>. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 13-14, p. 2525-2529, 2001.
- 43 ADAMS, T. B.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. **Physical Review B**, v. 73, p. 094124, 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.73.094124.

- 44 SCHMIDT, R. et al. Non-stoichiometry in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) ceramics. **RSC Advances**, v. 3, p. 14580–14589, 2013. doi: 10.1039/C3RA41319E.
- 45 FERRARELLI, M. C. et al. Comment on the origin(s) of the giant permittivity effect in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  single crystals and ceramics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 5916–5919, 2009. doi: 10.1039/B910871H.
- 46 FIORENZA, P. et al.  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  single crystals: insights on growth and nanoscopic investigation. **CrystEngComm**, v. 13, p. 3900-3904, 2011. doi:10.1039/C0CE00948B.
- 47 ADAMS, B. T. B.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Giant Barrier Layer capacitance effects in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Advanced Materials**, v. 14, n. 18, p. 2001-2003, 2002.
- 48 LUNKENHEIMER, P. et al. Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Physical Review B**, v. 70, n. 17, p. 172102, 2004.
- 49 CAPSONI, D. et al. Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v.117, n. 12, p. 4494-4500, 2004.
- 50 LI, J. et al. Clues to the giant dielectric constant of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  in the defect structure of  $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 25, p. 5223-5225, 2004.
- 51 LI, J.; SLEIGHT, A. W.; SUBRAMANIAN, M. A. Evidence for internal resistive barriers in a crystal of the giant dielectric constant material:  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Solid State Communications**, v. 135, n.4, p. 260- 262, 2005.
- 52 YU, R. et al. Effect of oxygen sintering atmosphere on the electrical behavior of CCTO ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 32, n. 6, p. 1245-1249, 2012.
- 53 MORRISON, F. D.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. An alternative explanation for the origin of the resistivity anomaly in La-doped  $\text{BaTiO}_3$ . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 2, p. 474-476, 2001.
- 54 FANG, T.-T.; MEI, L.-T.; HO, H.-F. Effects of Cu stoichiometry on the microstructures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Acta Materialia** v. 54, n. 10, p.2867-2875, 2006.
- 55 LIU, J. et al. Large dielectric constant and Maxwell-Wagner relaxation in  $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Physical Review B**, v. 70, p. 144106, 2004. doi:10.1103/PhysRevB.70.144106.
- 56 LIU, J. et al. Dielectric properties and Maxwell-Wagner relaxation of compounds  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Bi}_{2/3}, \text{Y}_{2/3}, \text{La}_{2/3}$ ). **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 9, p. 093703, 2005.
- 57 TAN, Y. Q. et al. Giant dielectric-permittivity property and relevant mechanism of  $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 2-3, p. 1100-1104, 2010.
- 58 BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**, London: Institute of Physics Publishing, 2003.

- 59 NAROTTAM, P. B; BOCCACCINI, A. R. **Ceramics and composites processing methods**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.
- 60 GERMAN, R. M. **Sintering: theory and practice**. New York, John Wiley & Sons, 1996.
- 61 RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. New York: Marcel Dekker, 2003.
- 62 KANG, S.-J. L. **Sintering: densification, grain growth, and microstructure**. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- 63 GERMAN, R. M.; FAROOQ, S.; KIPPHUT, C.M. Kinetics of liquid phase sintering. **Materials Science and Engineering**, v. 105-106, p. 215-224, 1988. doi:10.1016/0025-5416(88)90499-5.
- 64 WANG, J; RAJ. R. Estimate of the activation energies for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina, and alumina doped with zirconia or titania. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 5, p. 1172-1175, 1990.
- 65 ARLT, G.; HENNINGS, D.; DE WITH, G. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 58, p. 1619-1625, 1985. doi:10.1063/1.336051.
- 66 BUSCAGLIA, M. T. et al. High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics. **Physical Review B**, v. 73, p. 064114, 2006. doi:10.1103/PhysRevB.73.064114.
- 67 HOSHINA, T. et al. Shrinkage behaviors and sintering mechanism of BaTiO<sub>3</sub> ceramics in two-step sintering. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 9S2, p. 09NC07, 2011
- 68 KIM, H. T.; HAN, Y. H. Sintering of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>. **Ceramics International**, v. 30, n. 7, p. 1719-1723, 2004.
- 69 OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, n. 1-2, p. 175-189, 2010.
- 70 OREA, A. C. **Modelo termodinâmico para o aquecimento não-linear, a laser, e suas aplicações ao processamento de materiais**. 1994. 189 p. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.
- 71 JI, L. et al. Laser sintering effects on the physical properties and structure of 0.94(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.06LiTaO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics. **Journal of Laser Applications**, v. 21, n. 3, p. 124-129, 2009.
- 72 GHOSH, S. et al. A huge effect of weak dc electrical fields on grain growth in zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 8, p. 1856-1859, 2009.
- 73 YANG, D.; RAJ, R; CONRAD, H. Enhanced sintering rate of zirconia (3Y-TZP) through the effect of a weak dc electric field on grain growth. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 10, p. 2935-2937, 2010.

- 74 CONRAD, H.; YANG, D. Dependence of the sintering rate and related grain size of yttria-stabilized polycrystalline zirconia (3Y-TZP) on the strength of an applied DC electric field. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 29-30, p. 8523-8529, 2011.
- 75 CONRAD, H. Space charge and grain boundary energy in zirconia (3Y-TZP), **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 11, p. 3641–3642, 2011.
- 76 KARAKUSCU, A. et al. Defect structure of flash-sintered strontium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 8, p. 2531-2536, 2012.
- 77 BARAKI, R.; SCHWARZ, S.; GUILLON, O. Effect of electrical field/current on sintering of fully stabilized zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 1, p. 7578, 2012.
- 78 ZHANG, Y.; JUNG, J.-I.; LUO, J. Thermal runaway, flash sintering and asymmetrical microstructural development of ZnO and ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under direct currents. **Acta Materialia**, v. 94, p. 87-100, 2015. doi:10.1016/j.actamat.2015.04.018.
- 79 GAUR A.; SGLAVO, V. M. Densification of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> ceramic by flash sintering at temperature less than 100 °C. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 18, p. 6321-6332, 2014.
- 80 SHOMRAT, N. et al. Flash sintering of potassium niobate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 7, p. 2209-2213, 2015.
- 81 MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S. Electric field-assisted flash sintering of tin dioxide. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 4, p. 915-923, 2014.
- 82 GRASSO, S. et al. Flash spark plasma sintering (FSPS) of Pure ZrB<sub>2</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 8, p. 2405-2408, 2014.
- 83 BONILLA, S.; WILSHAW, P. R.; TODD, R. I. Preliminary investigation of flash sintering of SiC. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 13-14, p. 2811-2816, 2013.
- 84 DONG, Y.; CHEN, I.-W. Predicting the onset of flash sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 8, p. 2333-2335, 2015.
- 85 TODD, R. I. et al. Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 1865-1877, 2015.
- 86 RAJ, R. Joule heating during flash-sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2293-2301, 2012.
- 87 LEBRUN, J.-M. et al. Emergence and extinction of a new phase during on-off experiments related to flash sintering of 3YSZ. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 5, p. 1493-1497, 2015.
- 88 LEBRUN, J.-M.; RAJ, R. First report of photoemission in experiments related to flash sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 8, p. 2427-2430, 2014.

- 89 BENDER, B. A.; PAN, M. J. The effect of processing on the giant dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Materials Science and Engineering B**, v. 117, n. 3, p. 339-347, 2005.
- 90 HAR. A study on flash sintering and related phenomena in titania and its composites with alumina. 2015. 153p. Ph. D. Thesis (Science) - Department of Mechanical Engineering, University of Colorado, Colorado, 2015.
- 91 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E1382**: standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis. West Conshohocken, PA: ASTM; 1991.
- 92 DE LA RUBIA, M. A. et al. Experimental determination of the eutectic temperature in air of the  $\text{CuO-TiO}_2$  pseudobinary system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 1, p. 71-76, 2012.
- 93 JHA, P.; ARORA, P.; GANGULI, A.K. Polymeric citrate precursor route to the synthesis of the high dielectric constant oxide,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Materials Letters**, v. 57, n. 16-17, p. 2443-2446, 2003.
- 94 YANG, Z. et al. Synthesis, dielectric properties of  $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics by the sol-gel method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 3, p. 1959-1968, 2015.
- 95 LÖHNERT, R.; SCHMIDT, R.; TÖPFER, J. Effect of sintering conditions on microstructure and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) ceramics, **Journal of Electroceramics**, v. 34, n. 4, p. 241-248, 2015.
- 96 BRYNTSE, I.; WERNER, P. E. Synthesis and structure of a perovskite related oxide.  $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Materials Research Bulletin**, v. 25, n. 4, p. 477-483, 1990.
- 97 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- 98 COSTA, S. I. R. et al. Modulus spectroscopy of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics: clues to the internal barrier layer capacitance mechanism. **RSC Advances**, v. 3, n. 19, p. 7030-7036, 2013.
- 99 MPEKO, J.-C. **Alcance y Posibilidades de la Espectroscopia dieléctrica em el Estudio y Caracterización de Materiales Ferroelétricos**. 1998. 123 p. Tese (Doutorado em Física), FF-DFA Universidad de La Habana, Ciudad de La Habana, Cuba.
- 100 CHERRY, M.; ISLAM M. S.; CATLOW. C. R. A. Oxygen ion migration in perovskite-type oxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 118, n. 1, p. 125-132, 1995.
- 101 ISHA, P. B. et al. Electrode polarization in dielectric measurements: a review. **Measurement Science and Technology**, v. 24, n. 10, p. 102001, 2013.
- 102 WEST, A. R. et al. Novel high capacitance materials:-  $\text{BaTiO}_3\text{:La}$  and  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 6, p. 1439-1448, 2004.

103 KISHI, H. et al. The effect of MgO and rare-earth oxide on formation behavior of core-shell structure in BaTiO<sub>3</sub>. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 9B, p. 5954-5957, 1997.

104 SINCLAIR D. C.; WEST, A. R. Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO<sub>3</sub> showing positive temperature coefficient of resistance. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 8, p. 3850-3856, 1989.

105 KWON, S. Effects of doping, cation stoichiometry, and the processing conditions on the dielectric properties of high-K CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. 2008. 161p. Ph. D. Thesis (Science) - Materials Science Department, Oregon State University, Corvallis, Oregon, 2008.

106 M'PEKO, J.-C. et al. Grain-bulk versus grain-boundary sensitivities to redox reaction in yttria-doped ceria ceramics viewed from impedance spectroscopy. **Applied Physics A**, v. 89, n. 2, p. 509-515, 2007.

107 MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S.; KLEITZ, M. Densification and enhancement of the grain boundary conductivity of gadolinium-doped barium cerate by ultra fast flash grain welding, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2311-2316, 2012.

108 SILVA, J. G. P. et al. Temperature distributions during flash sintering of 8% Ytria-stabilized zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 11, p. 3525-3528, 2015.

109 LIU, W. et al. The effect of an electric field on the phase separation of glasses. **Journal of Physics D: applied physics**, v. 30, n. 24, p. 3366-3370, 1997.

110 NAIK, K. S.; SGLAVO, V. M.; RAJ, R. J. Flash sintering as a nucleation phenomenon and a model thereof. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 4063-4067, 2014.



## APÊNDICE A

### A.1 Artigos publicados e aceitos para publicação em periódicos internacionais

**JESUS, L. M.; SILVA, R. S.; RAJ, R.; M'PEKO, J.-C.** Electric field-assisted ultrafast synthesis of nanopowders: a novel and cost-efficient approach. **RSC Advances**, v. 6, p. 107208-107213, 2016. doi: 10.1039/c6ra18734j

**JESUS, L. M.; SANTOS, J. C. A.; SAMPAIO, D. V.; BARBOSA, L. B.; SILVA, R. S.; M'PEKO, J.-C.** Polymeric synthesis and conventional versus laser sintering of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  electroceramics: (micro)structures, phase development and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 654, p. 482-490, 2016. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.027

**JESUS, L. M.; SILVA, R. S.; RAJ, R.; M'PEKO, J.-C.** Electric field-assisted flash sintering of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : microstructure characteristics and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 753-758, 2016. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.002

**JESUS, L. M.; BARBOSA, L. B.; SILVA, R. S.; ARDILA, D. R.; M'PEKO, J.-C.** Effect of conventional and laser sintering on the (micro)structural and dielectric properties of  $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  synthesized through a polymeric precursor route. **Ceramics International** (Aceito para publicação).

### A.2 Manuscritos submetidos a periódicos internacionais

**JESUS, L. M.; SILVA, R. S.; RAJ, R.; M'PEKO, J.-C.** From ultrafast synthesis to fast synthesis plus sintering of materials in a single experiment by using electric fields. **Acta Materialia**. Submetido.\*

\* Este trabalho rendeu o Prêmio de melhor pôster na conferência internacional "*Electric Field Assisted Sintering and Related Phenomena Far From Equilibrium*", Engineering Conferences International (ECI), Tomar, Portugal, 2016.



## APÊNDICE B

Constante dielétrica à temperatura ambiente para cerâmicas de BCTO obtidas por meio de sinterização assistida por campo elétrico.

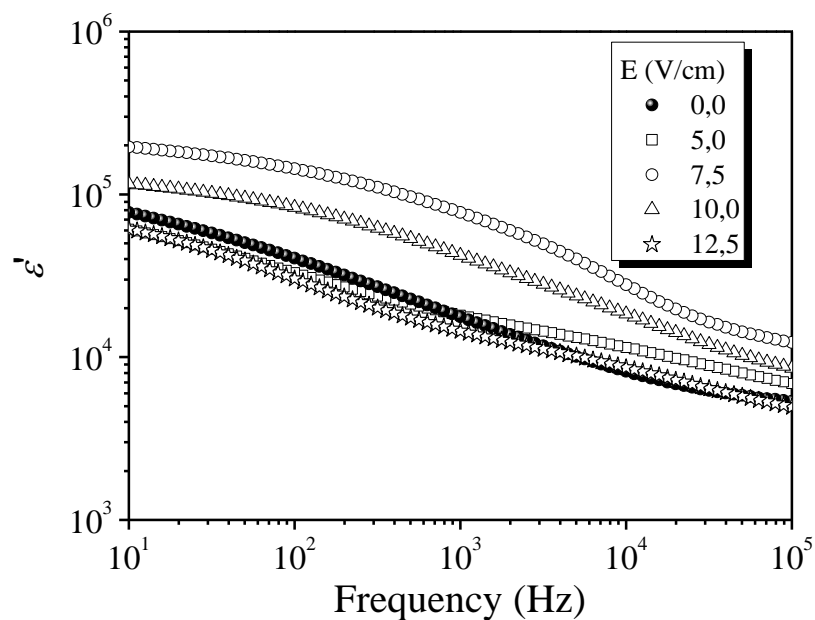


Figura B.1 -Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função da frequência, medida à temperatura ambiente, para as cerâmicas de BCTO sinterizadas sob diferentes campos elétricos ( $E$ ).

Fonte: Elaborada pela autora.



## APÊNDICE C

Constante dielétrica à temperatura ambiente para cerâmicas de CCTO processadas em uma único experimento (FAST O3S, do inglês *fast one-step synthesis and sintering*) com auxílio de campo elétrico.

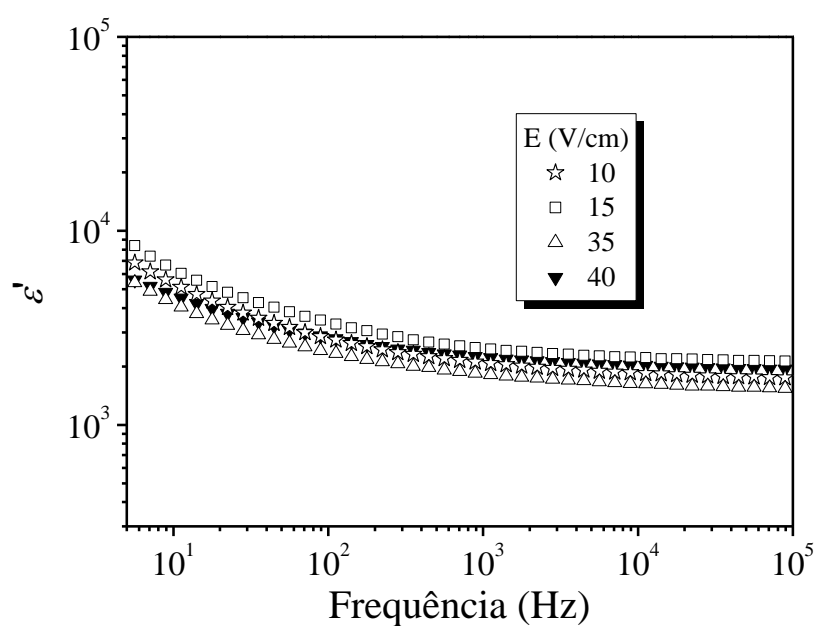


Figura C.1 -Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função da frequência, medida à temperatura ambiente, para as cerâmicas de CCTO sinterizadas a partir de um pó amorfo sob diferentes campos elétricos ( $E$ ).

Fonte: Elaborada pela autora.